

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
NÍVEL MESTRADO

GUSTAVO FERREIRA COELHO

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU *Anacardium occidentale* L.
COMO BIOSORVENTE DE METAIS**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
NÍVEL MESTRADO

GUSTAVO FERREIRA COELHO

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU *Anacardium occidentale* L.
COMO BIOSORVENTE DE METAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* de Marechal Cândido Rondon como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior
Co-orientadores: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

MARECHAL CÂNDIDO RONDON

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)

C672u	Coelho, Gustavo Ferreira Utilização da casca da castanha de caju <i>Anarcadium occidentale</i> L. como bioissorvente de metais / Gustavo Ferreira Coelho. – Marechal Cândido Rondon, 2014. 133 p. Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino Coorientador: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2014. 1. Casca da castanha de caju - Bioissorvente - Remoção dos íons metálicos. 2. Bioissorção. 3. Adsorção. 4. Resíduos agroindustriais. I Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título. CDD 22.ed. 660.28423 CIP-NBR 12899
-------	--



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46

Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>

Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000

Marechal Cândido Rondon - PR.



PARANÁ

GOVERNO DO ESTADO

Ata da reunião da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação do Engenheiro Agrônomo **GUSTAVO FERREIRA COELHO**. Aos vinte e um dias do mês de fevereiro de 2014, às 8h30min, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior, em sessão pública, reuniu-se a Comissão Julgadora da Defesa da Dissertação do Engenheiro Agrônomo Gustavo Ferreira Coelho, discente do Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Agronomia – Nível Mestrado e Doutorado com área de concentração em **"PRODUÇÃO VEGETAL"**, visando à obtenção do título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, constituída pelos membros: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL), Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Unioeste) e Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).

Iniciados os trabalhos, o candidato apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua Dissertação, intitulada: **"Utilização da casca da castanha de caju *Anacardium occidentale* L. como bioissorvente de metais"**.

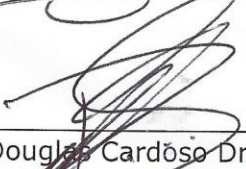
Terminada a defesa, procedeu-se ao julgamento dessa prova, cujo resultado foi o seguinte, observada a ordem de arguição:

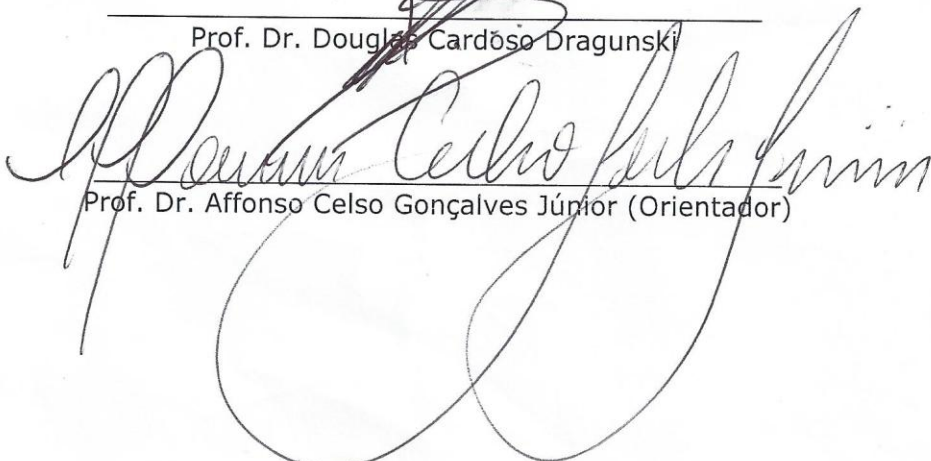
Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.....Aprovado
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....Aprovado
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....Aprovado

Apurados os resultados, verificou-se que o candidato foi habilitado, fazendo jus, portanto, ao título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, área de concentração em **"PRODUÇÃO VEGETAL"**. Do que, para constar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos senhores membros da Comissão Julgadora.

Marechal Cândido Rondon, 21 de fevereiro de 2014.


Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley


Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski


Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

“Todavia não é nossa função controlar todas as marés do mundo, mas sim fazer o que pudermos para socorrer os tempos em que estamos inseridos, erradicando o mal dos campos que conhecemos, para que aqueles que viverem depois tenham terra limpa para cultivar. Que tempo encontrarão não é nossa função determinar.” – Gandalf.

J.R.R. Tolkien - O Senhor dos anéis - O Retorno do Rei, p.148

Aos meus pais,

“**DEDICO** este trabalho aos meus queridos e amados *Domenício Ferreira Coelho* e *Simone Silvia Bedin Coelho*, por todos os exemplos, carinhos, preocupações e tempo dedicados a mim, vocês são a principal causa pela qual percorro o meu caminho.”

AGRADECIMENTOS

À *Deus* por todas as oportunidades que proporciona ao mundo e por sempre colocar pessoas especiais em minha vida;

A aquela que tem o meu coração, a minha linda noiva *Heloisa Cristina Hendges*, por todo o carinho, atenção, amizade e compreensão em todos os momentos. Eu Te amo.

Ao meu nobre e grande amigo, *Affonso Celso Gonçalves Junior*, pelos exemplos de retidão, organização, competência e por todas as orientações em âmbito acadêmico e pessoal a qual tive a honra de receber.

Ao meu irmão *Leonardo Bedin Coelho*, pela amizade e companherismo e por ser uma pessoa incrível de se conviver.

Aos meus sogros, *Sadi Luiz Hendges* e *Ambrolina de Castro Hendges* pelo apoio e confiança depositados ao longo deste tempo.

Aos meus queridos amigos *Juliana Casarin*, *Marcio André Francziskowski*, *Iberê Porto* e *Matheus Meier* pela parceria e companherismo durante todo o mestrado, tornando-o mais eficiente e divertido.

Aos meus Grandes Amigos *Gilmar Divino Gomes*, *Emerson Gasparotto*, *Ricardo Braga*, *Daniel Schwantes*, *Herbert Nacke*, *Leonardo Strey*, *Angela Laufer*, *Felipe Fuchs* e *Arlindo Fabricio* por todas as sugestões, esclarecimento e suporte e acima de tudo pela amizade durante o desenvolver de minhas atividades.

A todos os meus amigos e colegas da família GESOMA, *André Claus*, *Alisson Miola*, *Lucas Wachholz*, *Caio Domingues*, *Matheus Lan*, *Juliana Fujimoto* e *Sabrina Silva* que sempre estiveram dispostos a colaborar.

Aos meus Co-Orientadores, Professor Dr. *Cleber Antonio Lindino* e Professor Dr. *Douglas Cardoso Dragunski*.

Aos Professores *José Renato Stangarlin* e *César Ricardo Teixeira Tarley* pelos ensinamentos passados.

Ao curso de *Agronomia* da *Universidade Federal do Paraná*, *Setor Palotina*, e aos amigos que lá tive a honra de fazer, pelo todo apoio e confiança durante a minha passagem por essa respeitada instituição.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 A Cultura do caju (<i>Anacardium occidentale</i> L.).....	17
2.2 Poluição do sistema aquático	21
2.3 Metais.....	22
2.3.1 Metais essenciais	24
2.3.2 Metais benéficos.....	25
2.3.3 Metais tóxicos	25
2.4. Legislação brasileira	34
2.5 Remediação de águas contaminadas	36
2.6 Adsorção	37
2.6.1 Processo de Adsorção.....	37
2.6.2 Cinética de adsorção.....	38
2.6.3 Adsorção em fase líquida	39
2.6.4 Adsorção e região interfacial.....	39
2.6.5 Modelos de avaliação da cinética de adsorção.....	40
2.6.6 Isotermas de Adsorção	42
2.6.7 Dessorção	50
2.6.8 Termodinâmica.....	50
2.7 Adsorventes	51
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

CAPÍTULO II – ARTIGO I – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd (II), Pb (II) e Cr (III) DE ÁGUAS UTILIZANDO A CASCA DA CASTANHA DE CAJU <i>Anacardium occidentale</i> L. COMO BISSORVENTE.....	66
RESUMO.....	66
ABSTRACT	67
1 INTRODUÇÃO	68
2 MATERIAL E MÉTODOS	69
2.1 Obtenção do material adsorvente.....	69
2.2 Caracterização dos materiais adsorventes.....	70
2.3 Determinação das condições ideais do processo de adsorção	71
2.4 Obtenção das isotermas de adsorção.....	72
2.5 Dessorção.....	72
2.6 Influência da temperatura	73
2.7 Comparação com adsorvente comercial	73
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1 Caracterização do adsorvente	74
3.2 Influência do pH da solução e massa do adsorvente	77
3.3 Influência do tempo de contato.....	79
3.4 Avaliação do mecanismo cinético de adsorção	79
3.5 Influência da concentração inicial do adsorvato.....	82
3.6 Isotermas de adsorção.....	84
3.7 Termodinâmica de adsorção	90
3.8 Dessorção.....	91
4 CONCLUSÃO.....	94
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
CAPÍTULO III – ARTIGO II – CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Cu (II) e Zn (II) EM CASCA DA CASTANHA DE CAJU	103
RESUMO.....	103
ABSTRACT	104
1 INTRODUÇÃO	105

2 MATERIAL E MÉTODOS	106
2.1 Obtenção do material adsorvente.....	106
2.2 Caracterização dos materiais adsorventes.....	106
2.3 Determinação das condições ideais do processo de adsorção	107
2.4 Obtenção das isotermas de adsorção.....	108
2.5 Influência da temperatura	109
2.6 Dessorção.....	109
2.7 Comparação com adsorvente comercial	110
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
3.1 Caracterização do adsorvente	110
3.2 Influência do pH da solução e massa do adsorvente	113
3.3 Influência do tempo de contato.....	115
3.4 Avaliação do mecanismo cinético de adsorção	116
3.5 Influência da concentração inicial do adsorvato.....	118
3.6 Isotermas de adsorção	120
3.7 Termodinâmica de adsorção	123
3.8 Dessorção.....	125
4 CONCLUSÃO.....	126
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS	133

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
Equação 1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	40
Equação 1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	40
Equação 2. Modelo cinético de pseudossegundo ordem	41
Equação 3. Modelo cinético de Elovich	41
Equação 4. Modelo cinético de difusão intrapartícula	42
Equação 5. Modelo matemático de Langmuir	47
Equação 6. Linearização modelo matemático Langmuir (1).....	47
Equação 7. Linearização modelo matemático Langmuir (2).....	47
Equação 8. Modelo matemático de Freundlich	49
Equação 9. Linearização modelo matemático de Freundlich	49
Equação 10. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	49
Equação 11. Potencial de Polanyi	50
Equação 12. Energia de adsorção E (kJ mol ⁻¹).....	50
Equação 13. Porcentagem de dessorção	50
Equação 14. Energia livre de Gibbs	51
Equação 15. Parâmetros Termodinâmicos	51
 CAPÍTULO II – ARTIGO I – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd (II), Pb (II) e Cr(III) DE ÁGUAS UTILIZANDO A CASCA DA CASTANHA DE CAJU <i>Anacardium occidentale</i> L. COMO BIOSSORVENTE.....	 66
Equação 1. Quantidade adsorvida	71
Equação 2. Porcentagem de Remoção.....	71
Equação 3. Porcentagem de dessorção	73
 CAPÍTULO III – ARTIGO II – CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Cu (II) e Zn (II) EM CASCA DA CASTANHA DE CAJU	 103
Equação 1. Quantidade adsorvida	108
Equação 2. Porcentagem de remoção	108
Equação 3. Porcentagem de dessorção	109

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
Figura 1. Partes da castanha de caju.	18
Figura 2. Cadeia produtiva do caju (<i>A. occidentale</i> L.).....	18
Figura 3. Ranking mundial dos países produtores de castanhas de caju.	19
Figura 4. Produção de castanha de caju no Brasil e nos principais estados produtores.	20
Figura 5. Diagrama das espécies de Cd^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	27
Figura 6. Diagrama das espécies de Pb^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	29
Figura 7. Diagrama das espécies de Cr^{3+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	30
Figura 8. Diagrama das espécies de Zn^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	31
Figura 9. Diagrama das espécies de Cu^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	33
Figura 10. Isoterma de adsorção e suas diferentes formas.	43
Figura 11. Classificação das isotermas de adsorção.....	44
Figura 12. Representação da adsorção conforme o Modelo de Langmuir.	46
Figura 13. Isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção.	48
 CAPÍTULO II – ARTIGO I – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd (II), Pb (II) e Cr (III) DE ÁGUAS UTILIZANDO A CASCA DA CASTANHA DE CAJU <i>Anacardium occidentale</i> L. COMO BIOSSORVENTE.....	 66
Figura 1. Espectros de infravermelho da casca de e <i>A. occidentale</i> L.	74
Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes.	76
Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da torta de <i>A. occidentale</i> L.	76
Figura 4. Efeito da massa do adsorvente, do pH da solução e no pH final da solução na remoção de Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cr^{3+} (c).	78

Figura 5. Efeito do tempo de contato do adsorvente na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}	79
Figura 6. Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} pela casca de <i>A. occidentale</i> L.....	81
Figura 7. Efeito da concentração inicial dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; massa de adsorvente: 12 g L^{-1} ; pH: 5,0; tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C).....	82
Figura 8. Isotermas de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju (a) e o carvão ativado (b) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; massa de adsorvente: 12 g L^{-1} ; pH: 5,0; tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C).	84
Figura 9. Linearizações por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a casca da castanha de caju (CCC) (a, c e e) e carvão ativado (CA) (b, d e f) na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}	86
Figura 10. Espectros de infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca de <i>A. occidentale</i> L.	90

CAPÍTULO III – ARTIGO II – CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Cu (II) e Zn (II) EM CASCA DA CASTANHA DE CAJU 103

Figura 1. Espectros de infravermelho da casca de e <i>A. occidentale</i> L.	111
Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes.....	112
Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da torta de <i>A. occidentale</i> L.	112
Figura 4. Efeito da massa do adsorvente, do pH da solução e no pH final da solução na remoção de Cu^{2+} (a) e Zn^{2+} (b).....	113
Figura 5. Efeito do tempo de contato do adsorvente na remoção dos íons metálicos Zn^{2+} e Cu^{2+}	115
Figura 6. Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de <i>A. occidentale</i> L.....	118
Figura 7. Efeito da concentração inicial dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; massa de adsorvente: 8 g	

L^{-1}, pH 4,0 (Cu^{2+}) e pH: 5,0 (Zn^{2+}); tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C). Figura 8. Efeito da concentração inicial dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA) (C_0: 5 a 200 $mg L^{-1}$; massa de adsorvente: 8 g L^{-1}, pH 4,0 (Cu^{2+}) e pH: 5,0 (Zn^{2+}); tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C). Figura 9. Linearizações por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a casca da castanha de caju (CCC) (a, c e e) e carvão ativado (CA) (b, d e f) na adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+}. Figura 10. Espectros de infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de <i>A. occidentale</i> L.....	119 120 121 123
--	---

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS 15

Tabela 1: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS
referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb, Cr, Zn e Cu..... 35

Tabela 2: Modelos de Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich 45

CAPÍTULO II – ARTIGO I – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd (II), Pb (II) e Cr (III) DE ÁGUAS UTILIZANDO A CASCA DA CASTANHA DE CAJU *Anacardium occidentale* L. COMO BIOSSORVENTE..... 66

Tabela 1: Composição mineral da casca da castanha de caju..... 74

Tabela 2: Parâmetros cinéticos dos modelos de obtidos no estudo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$) 80

Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados ao processo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA)..... 87

Tabela 4 Comparação entre diferentes valores de capacidade máxima de adsorção (Q_m) de Langmuir para biossorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} 89

Tabela 5: Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju 91

Tabela 6: Porcentagens médias de adsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca da castanha de caju (CCC) e pelo carvão ativado (CA) 92

CAPÍTULO III – ARTIGO II – CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Cu (II) e Zn (III) EM CASCA DA CASTANHA DE CAJU..... 103

Tabela 1: Composição mineral da casca da castanha de caju..... 110

Tabela 2: Parâmetros cinéticos dos modelos de obtidos no estudo de adsorção de Zn^{2+} e Cu^{2+} sobre a casca da castanha de caju para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$) 116

Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados ao processo de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA)	122
Tabela 4: Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju.....	124
Tabela 5: Porcentagens médias de adsorção e dessorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca da castanha de caju (CCC) e pelo carvão ativado.....	125

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
B	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação pelo modelo de Elovich
b	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo Langmuir
B_d	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
C_{eq}	concentração no equilíbrio da solução
$C_{eq(ads.)}$	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
$C_{eq(des.)}$	concentração de íons dessorvidos pelo adsorvente
C_i	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
C_0	concentração inicial do íon em solução
D-R	Dubinin-Radushkevich
E	energia média de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
FAAS	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
IR	espectroscopia do infravermelho
K_d	coeficiente de distribuição termodinâmico
K_f	capacidade de adsorção pelo modelo de Freundlich
K_{id}	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
P.A.	para análise
pH _{PCZ}	ponto de carga zero
Q_d	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
Q_{eq}	quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq(exp.)}$	valor experimental da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq(calc.)}$	valor calculado da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q_m	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir
Q_t	quantidade adsorvida no tempo t
R	constante universal dos gases
R^2	coeficiente de determinação
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
ε	potencial de Polanyi

COELHO, G. F. **Utilização da casca da castanha de caju *Anarcadium occidentale* L. como bioissorvente de metais.** Marechal Cândido Rondon, 2014. 133 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

Este trabalho propõe avaliar o uso da casca da castanha de caju (*Anarcadium occidentale* L.) – CCC – como adsorvente natural na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} de meio aquoso, como alternativa ao carvão ativado e demais tratamentos. As castanhas de caju foram coletadas em Curionópolis, no estado do Pará, sendo o experimento realizado no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da UNIOESTE - Marechal Cândido Rondon, Paraná. Após a extração do líquido da casca da castanha de caju (LCC) o adsorvente foi caracterizado quanto a sua composição química, estrutural, por espectroscopia de infravermelho (IR), morfológica, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Em seguida foram realizados testes para verificar a influência do pH, massa de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial e temperatura e também para determinar as condições ótimas de adsorção. A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Por fim foi realizada a dessorção e a comparação com carvão ativado. Pela MEV foi observado que a CCC apresentou aspecto lamelar, esponjoso, estrutura irregular e heterogênea, e pelo IR pode se a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. O pH_{PCZ} da CCC está entre 3,69 e 4,01. As condições ótimas de adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram: pH: 5,0; massa do adsorvente: 12 g L^{-1} e tempo de equilíbrio de 60 min. Os modelos de pseudossegunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimiossorção no processo. O ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich sugeriram a ocorrência de adsorção tanto em mono quanto multicamadas. O estudo termodinâmico demonstrou que o processo somente foi espontâneo para o Cd^{2+} em 15 e 25 °C. A CCC apresentou alta taxa dessorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , sendo apenas o Cr^{3+} o que apresentou baixa dessorção. Com relação aos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} as condições ótimas de adsorção foram pH da solução 4,0 e 5,0 respectivamente; massa da CCC: 8 g L^{-1} e tempo de contato de 60 min. Os modelos de pseudossegunda ordem, Langmuir se ajustaram a adsorção do íons Cu^{2+} para a CCC sugerindo quimiossorção e adsorção em monocamadas e pelo modelo de D-R na qual sugeriu fisiossorção. O Zn^{2+} se ajustou aos modelos de pseudossegunda ordem, D-R, Langmuir e Freundlich sugerindo adsorção química e em mono e multicamadas. Os valores de entalpia (ΔH) sugeriram fisiossorção. O bioissorvente apresentou menor eficiência de adsorção que o CA, porém a eficiência de dessorção foi muito maior sugerindo a possibilidade de reutilização do bioissorvente para remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} . Desta maneira pode-se concluir que a CCC possui potencial para agregar valor econômico e aumentar a cadeia produtiva da cultura, quando este resíduo for utilizado para a remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} de águas contaminadas.

Palavras-chave: Adsorção, isotermas, metais, remediação, resíduos agroindustriais.

COELHO, G. F. Use the cashew nut's shell *Anacardium occidentale* L. as biosorbent of metals. Marechal Cândido Rondon, 2014. 133 p. Masters dissertation (Agronomy Masters) – State University of the Western Parana.

ABSTRACT

This study proposes evaluate the use of cashew nut's shell (*Anacardium occidentale* L.) – CNS - as a natural adsorbent on the removal of metallic ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous medium, as alternative to activated carbon and other treatments. The cashew nut was collected in Curionópolis, in the state of Pará, where experiment was performed at the Laboratory of Environmental Chemistry and Instrumental of UNIOESTE – Marechal Cândido Rondon, Paraná. After the extraction of liquid by the cashew nut's shell (LCNS) the adsorbent was characterized as its chemical composition, structural, by infrared spectroscopy (IR), morphological, by scanning electron microscopy (SEM), and point of zero change (pH_{PCZ}). Thereafter were made tests to determine the influence of pH, mass of adsorbent, contact time, initial concentration and temperature and also to determine the optimal conditions of adsorption. The adsorption kinetics was evaluate thought mathematics models of pseudo first, pseudo second order, Elovich and diffusion intraparticle, and the adsorption isotherms were linearized as the mathematics models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). Lastly was held the desorption and the comparison with activated carbon. Was observed by MEV that the CNS showed aspect lamella, spongy, irregular structure and heterogeneous, and by IR may be the presence hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, in both analyzes confer to adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH_{PCZ} of CNS is between 3,69 and 4,01. The adsorbents mass; 12 g L^{-1} and contact time of 60 min. The pseudo second order models and D-R suggested the predominance of chemisorption on process. The adjust of Langmuir and Freundlich models suggested the occurrence of adsorption as in mono as multilayers. The thermodynamic study demonstrated that the process was only spontaneous for the Cd^{2+} in 15 e 25 °C. The CNS presented high rate of desorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} , being only the Cr^{3+} what presented low rate of desorption. Concerning the ions Cu^{2+} and Zn^{2+} the optimal condition of adsorption were pH of solution 4,0 and 5,0 respectively; mass of CNS: 8 g L^{-1} and contact time of 60 min. The Cu^{2+} for the CNS adjusted itself for models of pseudo second order, Langmuir suggesting chemisorptions and adsorption in monolayers and the D-R model in which physisorption suggested. The Zn^{2+} adjusted itself by pseudo second order models, D-R. Langmuir and Freundlich, suggesting chemical adsorption and in mono and multilayers. The enthalpy values (ΔH) suggested physisorption. The biosorbent observed lower efficiency of adsorption that the CA, however the desorption efficiency was much greater suggesting the possibility of reuse of biosorbent for removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} . In this manner it can be conclude that the CNS has potential for add economic value and increase the production chains of the culture, when this residue utilized for removal of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} of contaminated waters.

Keyword: Adsorption, isotherms, metals, remediation, agroindustrial waste.

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

A cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.) é de fundamental importância para a economia do Nordeste brasileiro, sendo o Ceará o estado de maior destaque na produção da castanha de caju que é o principal produto da pauta de exportações, na qual segundo Mazzeto et al., (2009), até o ano de 2009 somente no Ceará já foram gerados, cerca de 20 mil empregos, além de proporcionar 280 mil postos de trabalho no campo. De acordo com o mesmo autor, após processamento da castanha de caju, são obtidas as amêndoas, as quais são destinadas para o consumo, e o mesocarpo ou a casca da castanha de caju, que produz o LCC (líquido da casca da castanha de caju), um óleo que contém propriedades para uso industrial como na produção resinas e freios, e medicinal como antisséptico e vermífugo.

A casca da castanha de caju é aproveitada pelas grandes indústrias como combustível para as caldeiras, entretanto, gera impacto ambiental pela emissão de gases na atmosfera, e nas minifábricas as cascas geradas do processamento, na sua maioria, são dispostas de forma inadequada no solo (LEITE, 1994; IRIAS et al., 2004).

Não apenas a cultura do caju, mas os setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente (PINTO et al., 2006).

Nesse aspecto que a criação de sistemas agroindustriais sustentáveis tem sido uma busca constante junto às cadeias produtivas agropecuárias. Diversos trabalhos apresentam resultados promissores quanto ao uso de resíduos agroindustriais na descontaminação de ambientes aquáticos, como a casca de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004), palha de trigo (DANG et al., 2009), biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), bagaço de cana (DOS SANTOS et al., 2010), pó da serragem de Massaranduba (*Manilkara huberi*) e Ipê (*Tatoebuia ochracea*) (SILVA e FERNANDES, 2010), torta de *Moringa oleifera* L. (GONÇALVES Jr. et al., 2013; MENHEGEL et al., 2013), torta de *Crambe abyssinica* H. (GONÇALVES Jr. et al., 2013; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b) casca de *Pinus elliottii* (GONÇALVES Jr. et al., 2012; STREY et al., 2013), resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013) e biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2013). Da mesma maneira, atualmente ações estão sendo

implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o aproveitamento integral do caju (PINHO et al., 2011).

Estudos voltados para a descontaminação ambiental são importantes principalmente quando se trata da remediação de águas contaminadas com metais, decorrente das diversas atividades industriais e agrícolas, fato este que vem configurando um sério problema enfrentado e têm trazido maior preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais (OLIVEIRA et al., 2001; AGUIAR e NOVAES et al., 2002).

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi utilizar a casca da castanha de caju, após a extração do seu óleo (LCC), na remediação de águas contaminadas por íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}), por meio do processo de adsorção. Considera-se ainda que o uso deste material na descontaminação ambiental vem viabilizar o cultivo desta espécie, agregando valor ao seu coproduto, promovendo assim, um desenvolvimento mais sustentável para esta cultura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.)

O cajueiro, *Anacardium occidentale* L. (Anacardiaceae), é uma árvore nativa da América Tropical, produtora de castanhas comestíveis e succulentos pedúnculos (pseudofrutos) amplamente consumidos pela população de diversos países (OLIVEIRA, 2008; LEITÃO et al., 2013). O caju, entre as frutíferas cultivadas, destaca-se no contexto sócio-econômico de algumas regiões tropicais subdesenvolvidas, ao redor de todo o globo, pelo alto valor nutritivo e comercial dos seus produtos, e também pelo caráter de trabalho intensivo, cuja produção e industrialização garantem expressivo fluxo de renda, tornando esta cultura uma fonte importante de oportunidades de emprego para a população (PEREIRA et al., 2005; RAMOS et al., 2011).

A cultura do caju pode ser encontrada numa faixa entre os paralelos de 27° N, no sudeste da Flórida, e 28° S na África do Sul (OLIVEIRA, 2008), estendendo-se para outros países como Moçambique, Índia, Angola e Quênia, desde o século XVI (ASSUNÇÃO E MERCADANTE, 2003). No Brasil esta espécie é localizada principalmente nas regiões Norte e Nordeste, no qual a indústria do caju representa a maior parte da economia regional, sendo uma das principais fontes de renda e trabalho nas zonas rurais (MOREIRA et al., 2013).

O cultivo de caju encontra-se em expansão (MOREIRA et al., 2013), devido principalmente ao seu potencial para agregar valores significativos advindo de seus subprodutos. O principal destino econômico da cultura é a produção de castanhas, ficando o pseudofruto em segundo lugar na pauta da comercialização, mesmo apresentando um sabor agradável e de alta composição nutricional (RAMOS et al., 2011), podendo ser consumido *in natura* ou industrializado sob a forma de sucos, sorvetes, doces diversos, licor, mel, geléias, cajuína, refrigerantes gaseificados, vinho e aguardente (PINHO et al., 2011). Além de serem comestíveis, as castanhas e os pseudofrutos também são amplamente utilizados em produtos farmacêuticos e químicos (LEITÃO et al., 2013).

A castanha de caju é composta por amêndoa, película e casca (Figura 1 e 2). A castanha ou amêndoa é o fruto comestível obtida após o processamento da castanha de caju, possui um alto valor nutritivo (SOARES et al., 2012), podendo ser consumida como castanha, torrada, farinha, no preparo de doces, pratos quentes, sendo exportada para todo o mundo. Do total produzido 47% é destinado ao consumo *in natura* e 53% vai para o processamento

industrial. A maior parte dos frutos produzidos é consumida no próprio país, por isto o Brasil é o 15º país exportador (CORRÊA et al., 2008)

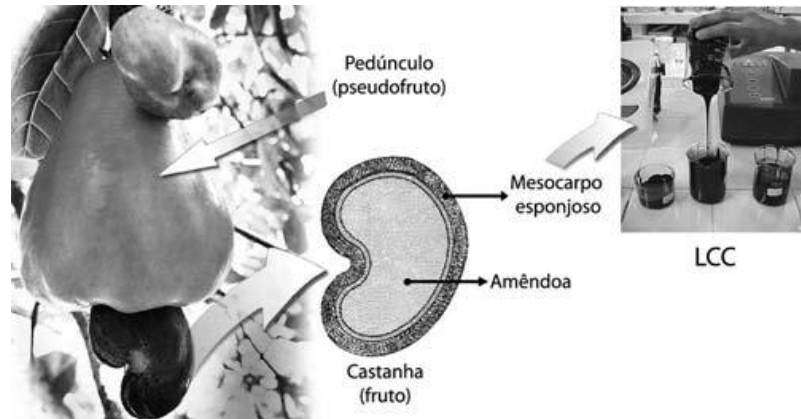


Figura 1. Partes da castanha de caju.
Fonte: Mazzeto et al., (2009)

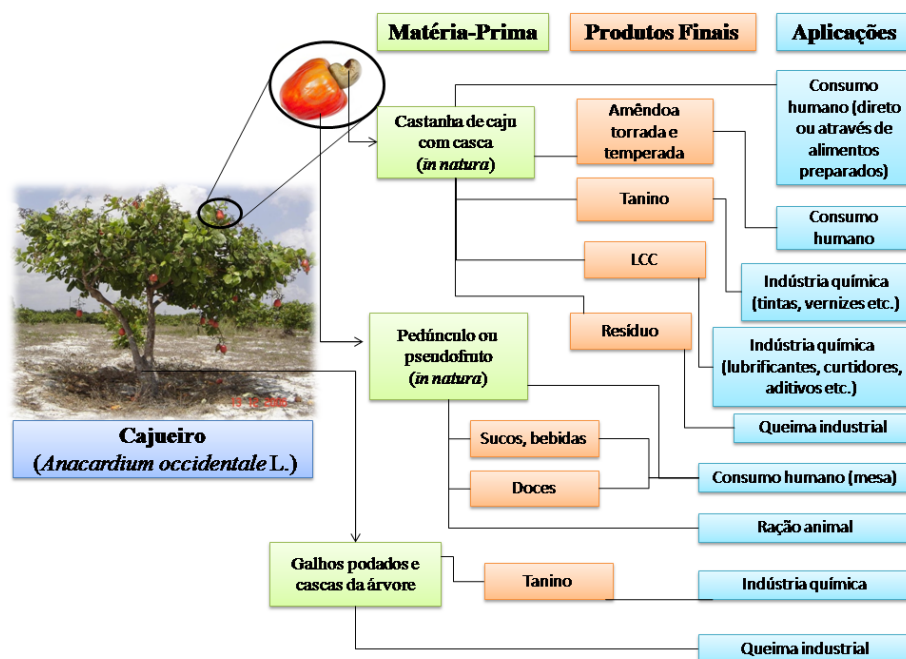


Figura 2. Cadeia produtiva do caju (*A. occidentale* L.).
Fonte: O autor.

Segundo Mesquista et al., (2008), dos anos 60 em diante, a cajucultura teve um grande incremento de área plantada, devido a incentivos de programas governamentais. Isto contribuiu para um intenso monocultivo e consequente desequilíbrio ambiental, favorecendo o aparecimento de problemas fitossanitários (MESQUITA et al., 2008), ocorrências características de culturas predominantes.

Todos estes motivos fazem do Brasil hoje o quinto maior produtor mundial de castanhas de caju, perdendo para o Vietnã, Nigéria, Índia e Costa do Marfim (Figura 3). De acordo com dados da FAO até o ano de 2011, O Brasil possuía área plantada superior a 764 mil hectares com produção em torno de 230,78 mil toneladas (FAO 2013), sendo a região nordeste responsável por mais de 95% da produção nacional, distribuídas entre os estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Bahia que são os principais produtores (Mazzeto et al., 2009). Enquanto no mundo, até a mesma época, a área cultivada estimada era de aproximadamente 5,36 milhões de hectares, produzindo de 4,28 milhões de toneladas de castanha (FAO 2013).

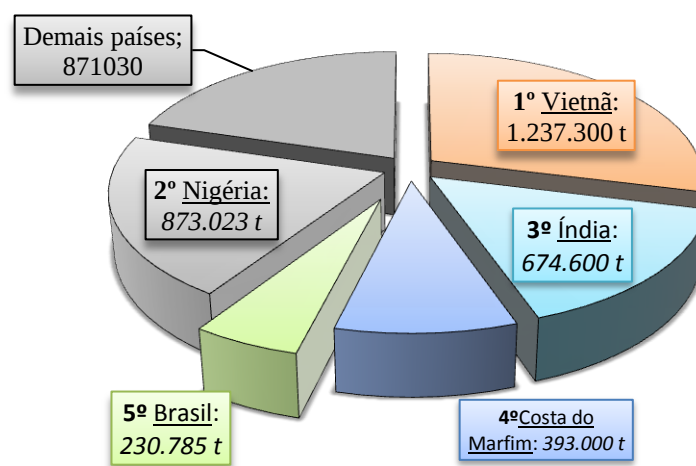


Figura 3. Ranking mundial dos países produtores de castanhas de caju.
Fonte: FAO, 2013.

A cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.) é de fundamental importância para a economia do Nordeste brasileiro, na qual os principais produtores de castanha do caju os Estados do Piauí, Rio Grande do Norte e Ceará, sendo este último o de maior destaque na produção, detendo cerca 70% das indústrias de beneficiamento de toda a região nordestina. Sendo assim, a castanha de caju torna-se o principal produto da pauta de exportações, gerando somente no Ceará cerca de 20 mil empregos, além de proporcionar 280 mil postos de trabalho no campo (MAZZETO, et al., 2009).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB 2013), no último relatório divulgado no mês de junho de 2013 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a estimativa de produção de castanhas de caju para este ano é de 270294 t. Segundo a CONAB (2013) estes dados representam um incremento de 255,4% em comparação ao ano anterior, devido à safra de 2012 ter sido atípica por conta de uma das

maiores severidades climáticas dos últimos 40 anos que ocorreu no Nordeste brasileiro (Figura 4).

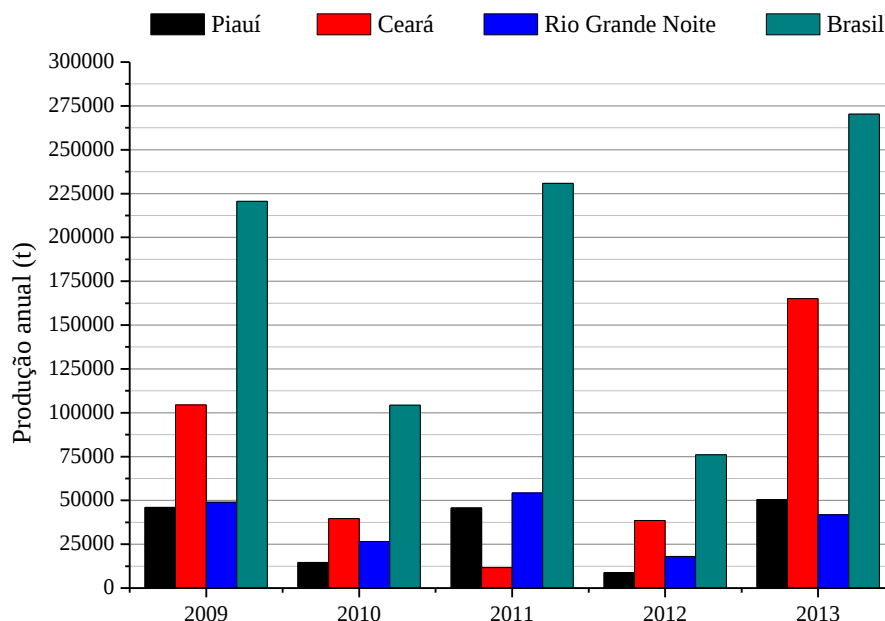


Figura 4. Produção de castanha de caju no Brasil e nos principais estados produtores. Fonte: CONAB (2013).

No nordeste brasileiro o beneficiamento das castanhas é realizado pelas minifábricas e pelas grandes indústrias. Nas minifábricas a mão-de-obra é mais intensificada, principalmente relacionada ao corte manual, que visa separar a amêndoa da casca, na qual o rendimento do LCC é melhor. Enquanto nas grandes unidades industriais existe o auxílio de etapas mecanizadas para o corte da castanha, aumenta o rendimento do produto (amêndoa) e subprodutos (cascas) (GUANZIROLI et al., 2009).

Considerando que 20% da castanha de caju é composta por casca e que a produção mundial é de 4,28 milhões de toneladas pode-se considerar que anualmente a produção de cascas é de aproximadamente 856 mil toneladas, sendo que no Brasil esta produção alcança o número de 54 mil toneladas.

As grandes indústrias aproveitam a casca da castanha de caju como combustível para as caldeiras. Nesse caso, o IBAMA fiscaliza as unidades industriais que utilizam a casca da castanha como combustível, exigindo-se a instalação de filtros, para evitar a poluição ambiental gerados pelos gases emitidos durante a combustão (LEITE, 1994).

Como nas minifábricas não há a necessidade de caldeiras, elimina-se o uso da casca da castanha como combustível. Com isto as cascas geradas do processamento nas minifábricas não seguem uma rotina de coleta adequada e são, na sua maioria, despejadas no solo implicando num grande aumento na geração de resíduos sólidos descartáveis (IRIAS et al., 2004).

Não apenas a cultura do caju, mas os setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente, por representarem, muitas vezes, perda de biomassa e nutrientes de alto valor (PINTO et al., 2006).

A criação de sistemas agroindustriais sustentáveis tem sido uma busca constante junto às cadeias produtivas agropecuárias. Atualmente, ações estão sendo implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o aproveitamento integral do caju (FRANÇA et al., 2008, PINHO et al., 2011).

2.2 Poluição do sistema aquático

“O homem, sem predadores naturais, torna-se o lobo de si mesmo.”

(Thomas Hobbes, 1651)

O mundo vem enfrentando uma crise pela falta de água potável. Com a rápida expansão e desenvolvimento de várias indústrias, uma enorme quantidade de águas residuais, produzida a partir de processos industriais, estão sendo depositadas nos solos e nos sistemas aquáticos. O problema é que geralmente, estas águas residuais contêm muitos poluentes, tais como os íons catiônicos e aniônicos, petróleo e produtos orgânicos, que possuem efeitos venenosos e tóxicos sobre os ecossistemas (WANG e PENG, 2010). Porém, de acordo com Tarley e Arruda (2003), não somente a industrialização, mas a agricultura também promove o incremento de substâncias químicas potencialmente tóxicas no ambientes.

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície da Terra e é o constituinte inorgânico mais abundante da matéria viva, integrando aproximadamente dois terços do corpo humano (VIUTIK et al., 2010). O Brasil possui 13% dos recursos hídricos superficiais de água doce. No entanto, o sistema é bastante frágil, pois vários poluentes são descartados nos rios e lagos, incluindo metais, óleos, pesticidas, corantes entre outras substâncias.

Em todo o caso, poluição hídrica pode ser definida como a introdução de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades da água, afetando, ou podendo afetar, a

saúde das espécies animais e vegetais que dependam dessas águas ou que com elas tenham contato, ou mesmo que venham a provocar modificações físico-químicas nas espécies minerais contatadas (MARAGON et al., 2005). Isso é evidenciado pelo comportamento do ser humano na busca pelo seu bem estar, as atitudes do dia a dia contribuem para o aumento da produção e industrialização de produtos que lhe oferecem conforto e que ao mesmo tempo geram resíduos colocando em risco o seu próprio bem estar.

A água pode sofrer a ação de contaminantes em diferentes ambientes, nas cidades, por exemplo, ela é contaminada pelo esgoto, monóxido de carbono, produtos derivados de petróleo e bactérias. Já na agricultura esta contaminação se dá pelos fertilizantes, inseticidas, fungicidas, herbicidas e nitratos, que são carregados pela chuva ou infiltrados no solo, contaminando os mananciais subterrâneos e os lençóis freáticos (PEREIRA, 2004).

Os fertilizantes usados para suprir as deficiências de micronutrientes apresentam em sua composição, além dos nutrientes desejados, teores de metais pesados tóxicos. Com a aplicação destes ocorre o aumento das concentrações de metais no solo (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Fundição de metais emitidos é transferida para o meio ambiente, como do solo para as águas e plantas, e pode, eventualmente, entrar no corpo humano através das cadeias alimentares ou ingestão direta, o que irá representar uma ameaça para a saúde humana (BI et al., 2006).

Desta forma a introdução de contaminantes no solo pode provocar contaminação da água subterrânea, o que ocasionará múltiplas implicações negativas para cadeia alimentar, para a saúde humana e para os diversos ecossistemas e recursos naturais (ISLAM et al., 2007), pois atinge os mananciais que abastecem os poços de água de diversos tipos (CETESB, 1995).

2.3 Metais

Acredita-se que o início da utilização dos metais pelo ser humano ocorreu por volta de 2.000 anos a.C., quando grandes quantidades de chumbo (Pb) eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata (LOPES, 2010).

No processo natural, os metais entram no ambiente devido ao intemperismo das rochas, lixiviação de solos e atividade vulcânica. Os metais presentes em minerais e rochas são geralmente formas inofensivas e tornam-se potencialmente tóxicos apenas quando

dissolvem-se na água (AGUIAR et al., 2002), o que torna a contaminação da água com os metais pesados uma das poluições que têm trazido grande preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição (OLIVEIRA et al., 2001).

Dentre os diversos contaminantes gerados por essas atividades, os metais afiguram-se como sendo extremamente nocivos ao ambiente, e constituem uma ameaça potencial à saúde pública e a natureza (JOHNSON et al., 2002; OLGUN e ATAR, 2012). Este grupo de contaminante, contem elementos que podem ser tóxicos e acumular em tecidos vivos causando várias doenças e desordens nos seres vivos (BUASRI et al., 2012).

Grandes problemas ambientais estão relacionados à quantidade de metais que são acumulados por plantas utilizadas na alimentação humana ou animal, as formas como se distribuem dentro dos tecidos das plantas e seu papel na transferência desses elementos para outros organismos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

No ambiente aquático, por exemplo, eles podem ocorrer em diversas formas sendo em soluções na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos e inorgânicos, podendo formar ou ficar retidos nas partículas coloidais minerais ou orgânicas, permanecendo no sedimento, ou incorporados à biota (LOPES 2010).

Segundo Baird (2002), a presença dos metais na cadeia alimentar humana pode ser controlada limitando-se o seu uso em produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com estes elementos.

Estes, em excesso, podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (SALGADO, 2003).

O termo “elemento traço” tem sido utilizado, cada vez mais freqüentemente, como substituto de “metais pesados”, caracterizados como metais presentes em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos, sendo alguns considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Para a definição destes termos deve-se levar em consideração características químicas importantes, como densidade, massa atômica, número

atômico, propriedades químicas, bem como definições que levam em consideração a toxicidade dos elementos (DUFFUS, 2002).

Segundo Malavolta (1994), a expressão metal pesado é aplicada aos elementos que tem massa específica maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20.

Na lista dos metais pesados estão com maior frequência os seguintes elementos: cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (V), prata (Ag), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (GONÇALVES Jr. et. al., 2000).

Existem vários fatores que afetam a disponibilidade dos metais pesados para as plantas, entre eles o solo, espécie vegetal, estágio de maturação, rendimento, manejo da cultura e clima (McDOWELL et al., 1993). No entanto, o principal fator é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais (MENDEL e KIRBY, 1987).

Estes elementos, quando relacionados à atuação na fisiologia dos seres vivos e dependendo do elemento e da dose em que se encontram, podem ser classificados em essenciais, benéficos e tóxicos.

2.3.1 Metais essenciais

Entre os micronutrientes aparecem vários metais pesados e esses elementos são classificados como essenciais, cuja ausência destes é limitante para o desenvolvimento de algumas plantas (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Em teores adequados ao bom funcionamento fisiológico, os metais Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn são essenciais às plantas e os metais cobalto Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são essenciais aos animais, o Co é essencial às bactérias fixadoras de nitrogênio. Apesar disto, o excesso de qualquer destes elementos pode torná-los tóxicos aos seres vivos (BUSTAMANTE, 1993; KIEHL, 1995; BERTON, 2000).

Alguns exemplos de metais que geralmente estão relacionados à nutrição humana são: Cr^{3+} , Cu, Fe, Mn, Mo, Se e Zn (GOYER e CLARKSON, 2001), sendo que o Mn é ativador e constituinte de muitas enzimas (WHO, 1996a).

Vale ressaltar que metais essenciais podem também ser cancerígenos, o Cr é um exemplo desta dualidade, ele é essencial na forma de Cr^{3+} e cancerígeno na forma de Cr^{6+} (SUNDERMAN, 1978).

2.3.2 Metais benéficos

Os metais classificados como benéficos não são reconhecidos como essenciais à saúde animal ou ao desenvolvimento das plantas, porém podem ter efeitos benéficos como o Co, Si, Mn, Ni, B e V que, quando em pequenos níveis de absorção colaboram com o desenvolvimento das plantas (MALAVOLTA, 1994; WHO, 1996b; NAS/IOM, 2003).

Os metais B, Ni, Si e V têm demonstrado apresentar funções biológicas em plantas e alguns animais, mas ainda não foi demonstrada sua essencialidade para os seres humanos (NAS/IOM, 2003)

De acordo com a mesma publicação, o B é um nutriente essencial para plantas e alguns microrganismos e tem função na reprodução e desenvolvimento e possibilita o metabolismo de minerais e carboidratos. O Ni pode servir como um co-fator ou componente estrutural de metaloenzimas específicas com uma grande variedade de funções fisiológicas em pequenos animais. O Ni tem se mostrado como um facilitador na absorção e metabolismo de íons férricos. Em estudos realizados, os ratos quando privados de Ni, demonstraram crescimento retardado, baixa hemoglobina e o metabolismo da glicose prejudicado.

O vanádio não tem demonstrado ter função na nutrição humana, porém, tem-se descoberto sua influência no metabolismo de glicose e lipídio em estudos *in vitro*, (NAS/IOM, 2003).

Apesar dos benefícios que são atribuídos a esses metais, eles são tóxicos quando encontrados em altas concentrações e sua falta não é considerada um fator limitante (MALAVOLTA, 1994; WHO, 1996b; NAS/IOM, 2003).

2.3.3 Metais tóxicos

Os metais tóxicos representam um grupo de contaminantes que requer um tratamento especial pois não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem tornar-se ainda mais nocivos quando reagem com alguns componentes dos solos e sedimentos encontrados nos efluentes poluídos (JORDÃO e PESSOA, 1993).

Dentre os metais não essenciais ou tóxicos destacam-se principalmente o Cd, o Cr e o Pb, sendo considerados prejudiciais ao desenvolvimento das plantas e tóxicos aos seres vivos (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

2.3.3.1 Cádmio (Cd)

O Cd possui número atômico 48 e massa específica $8,64 \text{ g cm}^{-3}$ (AVILA – CAMPOS, 2004). Seu potencial tóxico ficou evidente com o crescente desenvolvimento industrial verificado no início do século XX. Nesta época, atividades de mineração contaminaram o rio Jinzu, no Japão, com quantidades mínimas deste elemento e outros metais tóxicos, ocasionando a sua acumulação em lavouras de arroz. As comunidades agrícolas locais foram acometidas pela doença de Itai-Itai, causada por ingestão de arroz contaminado com este metal. A partir deste fato, a intoxicação chamou atenção para a relevância do Cd como um contaminante perigoso ao ambiente (SCHÄFER et al., 1999).

Ainda conforme o autor, os seres humanos são expostos ao Cd principalmente por ingestão de alimento contaminado e por altas concentrações do metal no ar. Uma forma de contaminação aérea usual é por inalação de pó de Cd ou aerossóis contendo partículas do metal durante exposição ocupacional. Estas partículas são especialmente nocivas, pois podem ser retidas nos alvéolos pulmonares.

Contaminações aquáticas deste metal podem ocorrer por meio de erosão do solo, vazamentos de aterros, uso de lodos de esgotos, fertilizantes ou ainda, contaminações devido aos lançamentos de efluentes industriais. Devido à contaminação de rios, os solos localizados em suas proximidades podem ser atingidos pelo Cd por meio de irrigação para fins agrícolas, sedimentos dragados ou por inundações (ORTIZ, 2000). Outro exemplo de contaminação ambiental com Cd seria a compostagem de lixo urbano, ou utilização de resíduos de tratamentos de esgotos para a adubação (GUIMARÃES et al., 2008).

Atribui-se ao Cd a causa de vários processos patológicos no homem, como tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose e câncer. No corpo, o metabolismo ocorre pela absorção gastrointestinal, penetrando na circulação sanguínea e concentrando no plasma, alcançando os glóbulos vermelhos, depois segue para os rins, fígado, pâncreas e glândulas salivares. Em parte o Cd age bloqueando o grupamento tiol, inibindo a respiração celular e em alguns sistemas enzimáticos de grande importância para o funcionamento do organismo (TEIXEIRA, 1998).

Nas águas naturais o Cd é encontrado em sedimentos de fundo e em partículas em suspensão, em águas não poluídas seu valor não ultrapassa a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um limite máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, pois

contaminações com concentrações superiores a este valor causam risco à saúde humana (LACERDA et al., 2000; BISCARO et al., 2007).

Para se retirar o Cd do meio ambiente, a fim de se evitar a intoxicação por este metal, muitas técnicas de remediação têm sido utilizadas. Para se garantir uma maior eficiência na retirada do Cd, algumas características deste metal devem ser levadas em consideração, como a mobilidade do mesmo no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas principalmente pelo pH que possibilita uma maior mobilidade do Cd (quando se encontra entre 4,5 e 5,5) e a formação de complexos insolúveis por parte dos metais (que irá definir quanto do metal está disponível no meio) (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2005).

A solubilidade do Cd^{2+} , na concentração de 200 mg L^{-1} , em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 5.

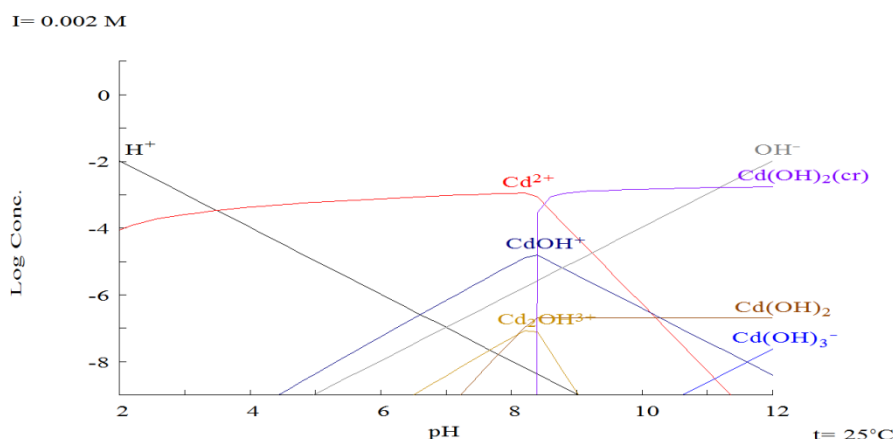


Figura 5. Diagrama das espécies de Cd^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

Observa-se na Figura 5, que para faixas de pH superiores a 9,0 ocorre predominância de hidróxidos de Cd, e para faixas de pH abaixo deste valor ocorre predominância do cátion Cd^{2+} .

2.3.3.2 Chumbo (Pb)

O Pb possui número atômico 82 e massa específica $11,35 \text{ g cm}^{-3}$ (AVILA – CAMPOS, 2004), é tóxico e tem efeito cumulativo ao longo dos anos para o organismo animal.

Conforme Quitério et al. (2006) este elemento é de ocorrência natural, encontrado em relativa abundância na crosta terrestre, quase sempre como sulfeto de chumbo, sendo que as maiores fontes geológicas do metal são as rochas ígneas e metamórficas.

O Pb tem-se destacado como um dos maiores poluentes do meio ambiente, o que pode ser atribuído, principalmente, ao seu largo uso industrial. A contaminação do solo com Pb pode resultar numa série de problemas ambientais, incluindo perda de vegetação, contaminação de águas superficiais e de aquíferos, além de toxicidade direta para microorganismos, animais e humanos (ALVES et al., 2008). A queima de combustíveis fósseis é uma das suas principais fontes de poluição (LACERDA et al., 2000).

Uma vez que os seres humanos estão expostos a outras fontes de contaminação de Pb por meio do ar e alimentos, sua presença na água deve ser limitada a baixas concentrações. A OMS estabelece um valor limite de até 0,1 mg L⁻¹ na água. O Pb em águas superficiais apresenta teor muito baixo.

Quando ingerido em altas concentrações, este metal é capaz de provocar lesões no sistema neuromuscular e problemas de circulação no cérebro e no tubo digestivo, apresentando sintomas como anorexia, náuseas, paralisia, distúrbios visuais, anemia e convulsões. Os sais de Pb são extremamente tóxicos ao ser humano, tanto em exposições rápidas ou lentas (TEIXEIRA, 1998).

O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o Pb, pois o metal interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer (AVILA-CAMPOS, 2004).

A literatura da área de toxicologia aponta que a alta plumbemia (acima de 10 µg/dl) está relacionada à hiperatividade, a agressividade, e ao comportamento disruptivo em crianças, além de estar associada à diminuição da inteligência percepção empobrecida e dificuldade de concentração (ATSDR, 1994; DASCÂNIO e VALLE, 2007).

O contato humano com grandes concentrações deste elemento pode levar a distúrbios em praticamente todas as partes do organismo (principalmente sistema nervoso central, sangue e rins), culminando com a morte. Em doses baixas, há alteração na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais, levando a alterações psicológicas e comportamentais, sendo a diminuição da inteligência um dos seus efeitos (TONG et al., 2000).

O pH é um dos fatores que afeta mais diretamente na disponibilidade do Pb para o meio onde este se encontra, seja o solo, a água ou algum organismo vivo. A solubilidade do Pb, na concentração de 200 mg L^{-1} , em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 6.

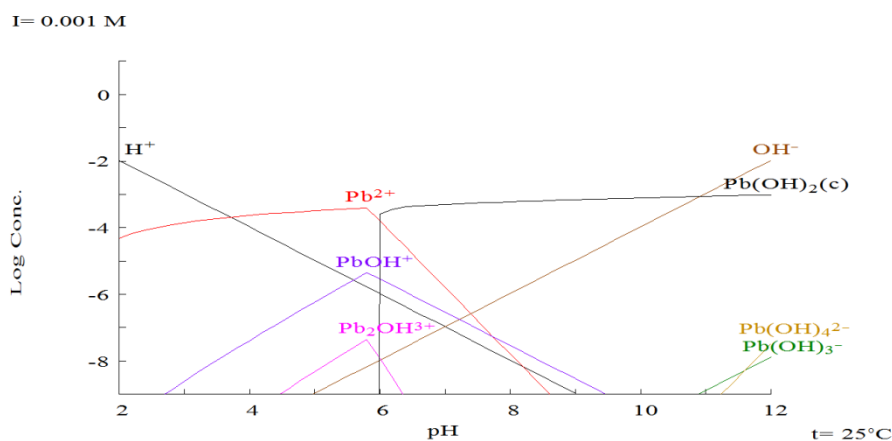


Figura 6. Diagrama das espécies de Pb^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

Pode-se observar que para faixas de pH superiores a 6,1 outras formas de Pb tornam-se disponíveis complexos como Pb(OH)_2 e outros.

2.3.3.3 Cromo (Cr)

O Cr possui número atômico 24 e massa específica $7,18 \text{ g cm}^{-3}$ (AVILA-CAMPOS, 2004), é raramente encontrado nas águas naturais, estando a sua presença associada à contaminação, por meio de processos industriais ou provenientes de curtumes e de águas de refrigeração. Ele é considerado cancerígeno na sua forma hexavalente, estimando-se valores máximos permissíveis em corpos de água de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (LACERDA et al., 2000). É comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas como na produção de aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel e fotografias por exemplo (CETESB, 2005).

Nas plantas o Cr causa clorose nas folhas, mau desenvolvimento das raízes, resultando em redução de crescimento foliar, radicular e morte (CASTILHOS et al., 2001).

A população pode estar exposta ao Cr pela ingestão de alimento e águas contaminadas, via cutânea, além da inalação de ar (CETESB, 2005).

O metal absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no extrato superior da mesoderme. A maior parte do Cr é eliminada por meio da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de Cr^{6+} produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório. Em níveis bronco-pulmonares e gastrointestinais produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras (AVILA-CAMPOS, 2004).

Os sais trivalentes de Cr possuem maior atividade no corpo humano e não são facilmente absorvidos pelo sistema digestivo, formando complexos estáveis nas camadas superficiais da pele. Os sais hexavalentes quando ingeridos, tornam-se irritantes e corrosivos para as mucosas. O ácido crômico, os cromatos e dicromatos provocam maiores problemas a saúde quando inalados ou por contato com a pele (TEIXEIRA, 1998).

Um dos fatores que mais afeta o estado de oxidação do Cr e sua disponibilidade no meio é o pH, como pode ser observado na Figura 7, para o Cr^{3+} na concentração de 200 mg L^{-1} , enquanto que para faixas de pH mais ácido predominam formas solúveis como Cr^{3+} e hidróxidos de Cr, em faixas mais alcalinas predominam complexos insolúveis e ânions de Cr.

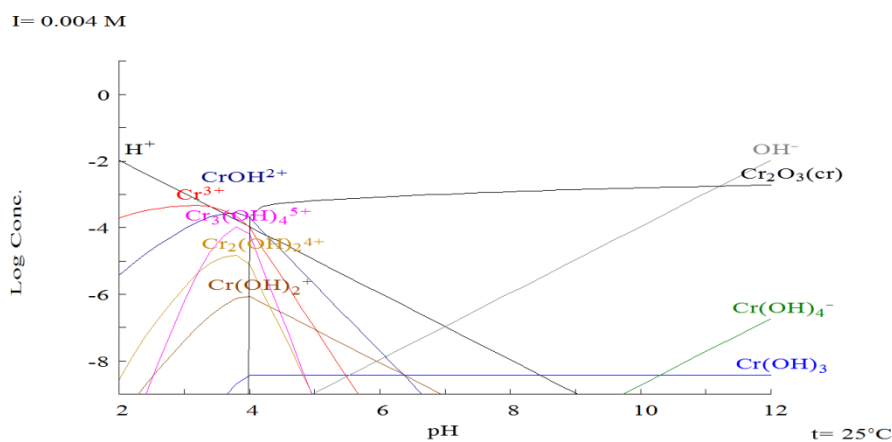


Figura 7. Diagrama das espécies de Cr^{3+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

2.3.3.4 Zinco (Zn)

Na tabela periódica dos elementos, o Zn pode ser encontrado no grupo IIb, em conjunto com os dois metais tóxicos do mercúrio (Hg) e cádmio (Cd). O Zn trata-se de um elemento traço essencial, as plantas, animais e seres humanos. O Zn pode ser encontrado em diversos órgãos, como na próstata, fígado, trato gastrointestinal, rim, pele, pulmão, cérebro, coração, pâncreas e também compõe cerca de 90% dos músculos e ossos (PLUM et al., 2010).

Trabalhos com a deficiência de Zn em crianças infantil estão relacionados com as principais na patogênese do autismo (YASUDA et al., 2011). Entretanto quando ingerido em alta concentração torna-se prejudicial à saúde, o que é extremamente raro, e, neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano (CETESB, 2010).

Este elemento é facilmente encontrado na natureza, e é muito utilizado na fabricação de ligas metálicas e latão, galvanização do aço, na borracha como pigmento branco, suplementos vitamínicos, protetores solares, desodorantes, xampus etc (CETESB, 2010). Segundo a CETESB (2010), nas águas superficiais naturais, o Zn é encontrado em concentração geralmente abaixo $10 \mu\text{g L}^{-1}$, em águas subterrâneas ocorre entre $10\text{-}40 \mu\text{g L}^{-1}$. O valor máximo permitido de Zn na água pela legislação brasileira é de 5 mg L^{-1} , para a portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) e $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ segundo a resolução nº 357/05 (BRASIL, 2005).

A Figura 8 ilustra a disponibilidade do Zn^{2+} , na concentração de 200 mg L^{-1} , mediante o pH do meio. Observa-se que dependendo da faixa de pH do meio o Zn pode adquirir diferentes configurações.

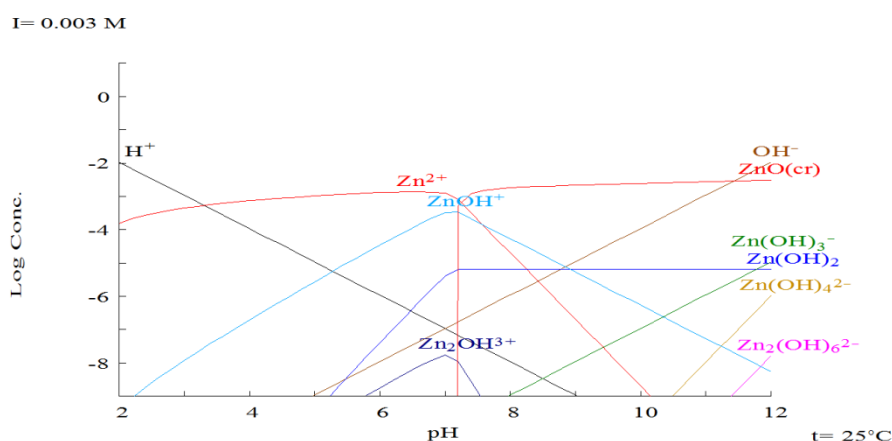


Figura 8. Diagrama das espécies de Zn^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

De acordo com a Figura 8, a pH 5,0 a 9,0, e o pH acima de 7,0, a fração de Zn^{2+} em solução aquosa, diminui e começa a formação de ZnOH^+ e Zn(O) . Sabe-se que as espécies de metal estão presentes na água deionizada nas formas de Zn^{2+} , ZnOH^+ , Zn(O) e Zn(OH)_2 . Dentro da faixa de pH de 1,0 a 5,0, a solubilidade do Zn(OH)_2 é elevada e, por conseguinte, o íon Zn^{2+} é a principal espécie na solução. Dentro da faixa de pH 5,0 a 9,0 a solubilidade do Zn(OH)_2 diminui e em pH 10,0, a solubilidade do Zn(OH)_2 é muito baixa, sendo as principais espécies na solução neste caso, as de Zn(OH)_2 e de Zn^{2+} em baixa concentração na solução aquosa (ARAÚJO et al., 2013).

2.3.3.5 Cobre (Cu)

O Cu, apesar de ser um metal pesado, atende aos critérios de essencialidade para as plantas e microorganismos, sendo classificado como de micronutrientes (SODRÉ et al., 2001). Este metal é essencial para a saúde humana, e está presente em todos os tecidos humanos e de diversos fluidos e com aminoácidos, ácidos gordos e as vitaminas, sendo necessário para os processos metabólicos (LIMA et al., 2006). Entretanto além de ser vital para muitos sistemas biológicos o Cu^{2+} também pode ser tóxico (LAHARI et al., 2011).

O Cu ocupa a posição 125 na lista prioritária de substâncias perigosas (ATSDR, 2013). Ele surge das indústrias de mineração e fundição de cobre, latão, da fabricação de bronze, das indústrias de galvanoplastia e do uso excessivo de agrotóxicos à base de cobre (MADHAVA RAO et al., 2006).

O contato com íons Cu^{2+} pode causar sérios problemas toxicológicos aos seres humanos, podendo se depositar no cérebro, pele, fígado, pâncreas e no miocárdio (LAHARI et al., 2011), o metal também afinidade com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas associadas com doenças como a epilepsia, o melanoma e a artrite reumatóide, bem como a perda de sabor (LIMA et al. 2006). Níveis tóxicos Cu ocorrem naturalmente em alguns solos, enquanto outros podem conter altos níveis de Cu, como resultado da liberação antropogênica de materiais contaminados no meio ambiente por meio de mineração, fundição, indústria, agricultura e tecnologias de eliminação de resíduos (YRUELA, 2005).

Nas plantas, seja deficiente ou em excesso, Cu pode causar distúrbios no crescimento e desenvolvimento da planta, afetando adversamente importante processo fisiológico. Em particular, o transporte de elétrons na fotossíntese é alterada sob deficiência e excesso de Cu.

Assim, para o crescimento saudável das plantas e Cu desenvolvimento deve ser adquirido a partir do solo, transportados em toda a planta, distribuídos e compartimentado em diferentes tecidos e seu conteúdo cuidadosamente regulado em diferentes células e organelas. Para este efeito, as plantas, como os outros organismos, têm mecanismos homeostáticos para manter as concentrações correctas de iões metálicos essenciais. Sistemas de transporte de membrana são susceptíveis de desempenhar um papel central neste processo (YRUELA, 2005).

De acordo com o diagrama das espécies de Cu^{2+} , na concentração de 200 mg L^{-1} , em função do pH, obtido por meio do Software Hydra/Medusa em meio ácido, o Cu é encontrado como cátion livre até pH próximo de 5,5. Acima desse valor, começa a ocorrer a precipitação de na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A medida que o pH aumenta, começa a formar ânions solúveis, CuO_2^{2-} e $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2-}$, devido a dissolução dos hidróxidos. A Figura 9 ilustra o diagrama das espécies de Cu^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa (PUIGDOMENECH, 2004).

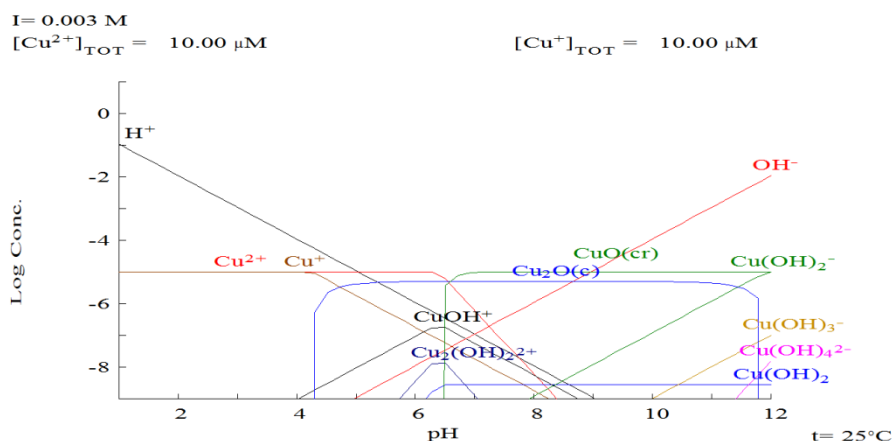


Figura 9. Diagrama das espécies de Cu^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

A remoção de contaminantes tóxicos de águas é uma questão ambiental das mais importantes. Uma vez que todos os metais não são biodegradáveis, e têm de ser removidos dos rios poluídos para atender os padrões de qualidade ambiental (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A remoção destes contaminantes requer tecnologias de baixo custo e uma variedade de técnicas têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, em lidar com tratamento de efluentes (WANG e PENG, 2010).

Dessa forma a água, que a princípio é um recurso renovável, como consequência da intensa poluição, passa a depender cada vez mais de novas tecnologias para poder ser reutilizada (MIMURA, 2010).

2.4. Legislação brasileira

Com a finalidade de gerenciar os recursos hídricos no território brasileiro e disciplinar o aproveitamento da água, que em 1934 o Brasil lançou a sua corrida em busca de proteção dos recursos hídricos, por meio do Decreto nº 24.643, instituindo o “Código de Águas” que tinha como seu maior objetivo, dividir as águas de uso Público, Comum e Particular. Entretanto após meio século de aplicação desta Lei, conflitos em torno da disponibilidade e da qualidade dos mananciais hídricos foram surgindo e levaram a sociedade a cobrar novos arranjos legais, tanto na esfera federal como estadual, para melhor gerenciar esses recursos (BRASIL, 1934)

A partir da década de 1980 começam a surgir novas legislações para estabelecer os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, ao contrário do passado na qual as legislações ambientais aplicavam preferencialmente aspectos de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água.

Em 1986 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece por meio da Resolução nº 20 a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais para o enquadramento, as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 1986). Mais tarde, esta resolução foi revogada pela Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d’água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005). Esta resolução atualizada visava enquadrar as diretrizes ambientais e os critérios de classificação dos corpos d’água.

O Ministério da Saúde estipulou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano somente em dezembro de 2000, por meio da Portaria nº 1469 (BRASIL, 2000). A partir desta portaria, advém outra, a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004).

Ambas as legislações, a Resolução nº 357/2005 do CONAMA e a Portaria nº 518/2004 do MS objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental e contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro.

Ambas as legislações atribuem limites para a presença de metais tóxicos nos recursos hídricos brasileiros, e determinam valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para os metais Cd, Pb Cr, Zn e Cu.

De acordo com a Tabela 1, podem-se comparar os valores máximos permitidos entre a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde.

Tabela 1: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb, Cr, Zn e Cu

Metais	CONAMA nº 357 (2005) (mg L ⁻¹)	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L ⁻¹)	CONAMA nº 430 (2011) (mg L ⁻¹)
	Águas Doces	Padrão Potabilidade	Padrões de lançamentos de efluentes
Cd	0,01	0,005	0,2
Pb	0,033	0,01	0,5
Cr	0,05	0,05	*
Zn	5,0	5,0**	5,0
Cu	0,005	2,0	1,0

* Resolução CONAMA nº 430/2011 Padrões de lançamentos de efluentes: Cr (III) 1 mg L⁻¹, Cr (VI): 0,1 mg L⁻¹.

** Valores referentes ao padrão de aceitação para consumo humano;

Atualmente a portaria nº 2914 de 12/12/2011 substituiu integralmente a Portaria nº 518 do M.S., no dia 14 de dezembro de 2011 o M.S. publicou no Diário Oficial da União a fazendo esta revogação e estabelecendo um prazo máximo de vinte e quatro meses para que os órgão e entidades sujeitos à aplicação desta Portaria promovam as adequações necessárias; contudo, a Portaria nº 2.914 não altera os VMP para os metais em estudo (BRASIL, 2011a). Em outro caso, a Resolução do CONAMA, nº 430 de 13 de maio de 2011, também foi estabelecida, visando alterar parcialmente e complementar a Resolução nº 357 do CONAMA. Neste caso, a Resolução do CONAMA, nº 430 não substitui os padrões de potabilidade para águas de classe 3 (BRASIL, 2011b).

Somente a exigência formal da legislação brasileira não é suficiente para que essas leis sejam cumpridas. Vários recursos hídricos certamente já foram usados como fins de despejo de resíduos contaminados por metais, como Cd, Pb, Cr, Zn e Cu, e diversos outros

contaminantes. Por isso há a necessidade de pesquisas que visem remediar e descontaminar a água, independente de seus diversos fluxos, mas sejam formas eficientes, buscando economia e sustentabilidade.

2.5 Remediação de águas contaminadas

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente crescimento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante freqüentes em todo o mundo (TIBURTIUS et al., 2004).

A implementação da remediação dessas áreas tenta minimizar os problemas ambientais ocorridos em função dessas ações.

Segundo o Brasil (2009), a remediação é uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes de solo e de água subterrânea até níveis aceitáveis ambientalmente, tendendo a redução de riscos ambientais ou de exposição de trabalhadores e usuários do local e do recurso.

O risco de contaminação dos ecossistemas por metais tóxicos tem feito com que a ciência busque alternativas que possam impedir, ou pelo menos, diminuir os efeitos poluidores desses metais, ou ainda, remediar os ambientes já contaminados (TITO et al., 2008).

Uma das alternativas de remediação de recursos naturais contaminados por metais é o processo de adsorção que regula a mobilidade e a biodisponibilidade dos poluentes em solução (ARAÚJO et al., 2002).

Esse processo é muito viável principalmente quando se trata da utilização dos adsorventes naturais como materiais alternativos na remoção de íons metálicos em solução, que têm sido muito atrativa em detrimento às técnicas convencionais, pois as principais vantagens são atribuídas a alta eficiência, diminuição do uso de produtos sintéticos e utilização do produto “*in natura*”, dispensando qualquer tratamento prévio, além disso, ainda possibilita a recuperação do metal. Dessa maneira, os adsorventes naturais constituem-se em

uma excelente alternativa para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (AHALYA et al., 2003).

2.6 Adsorção

Conforme Souza (1999), adsorção pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre, devido a um resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e que assim, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

Na adsorção, à substância que sofre o processo dá-se o nome de adsorvato e àquela que o promove dá-se o nome de adsorvente. Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície (CURBELO, 2002).

2.6.1 Processo de Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a propriedade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (XU et al., 2002).

No processo de adsorção é a posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente que determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, assim determina se o processo é físico ou químico (McKAY, 1996)

Alguns métodos convencionais de tratamentos, por exemplo: precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização e filtração, que são utilizados para descontaminação de efluentes com metais tóxicos, geralmente são limitados por serem tecnicamente ou economicamente não viáveis devido ao tempo de detenção caro e longo, tornando-se de difícil aplicação principalmente quando essas técnicas são utilizadas para remover metais dissolvidos em grandes volumes de água, além de produzirem resíduos sólidos que são mantidos e armazenados, gerando um outro problema grave. (FERREIRA et al. 2007; SOUSA et al, 2007; KANITZ JUNIOR et al. 2009)

A adsorção ainda é um tratamento alternativo sendo muito eficiente para remoção de metais tóxicos, pois durante a adsorção, ocorre o acúmulo de um determinado elemento, ou

substância, na interface da superfície sólida e da solução adjacente (COHEN-SHOEL et al. 2002; SOUSA et al. 2007; KANITZ JÚNIOR et al. 2009).

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas de adsorção (VOLESKY, 2004).

2.6.2 Cinética de adsorção

A Cinética Química é o ramo da Química que estuda as velocidades e mecanismos das reações. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. O mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da sequência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos (RUSSELL, 1994).

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

Soares (1998) considera que a cinética de adsorção possui três etapas no processo de adsorção, que são respectivamente:

- O transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente;
- A difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente e;
- A adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

Segundo o mesmo autor, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, significando que o aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa já depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A cinética de adsorção seria então inicialmente mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente, à medida que ela vai ficando mais lenta, o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte este que é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente é a etapa determinante da velocidade. Se o adsorvente possuir baixa microporosidade, torna-se inacessível às moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção podem ser utilizados vários modelos cinéticos, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa (ONAL, 2006).

2.6.3 Adsorção em fase líquida

Este tipo de adsorção tem sido utilizada visando à remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações, decorrentes de vários processos. Em algumas situações, o objetivo principal dirige-se à remoção de componentes específicos. Porém, em outros casos, quando os componentes não são bem definidos, o objetivo fundamental é baseado na melhoria de algumas propriedades de interesse tais como: cor, paladar, odor e estabilidade do armazenamento (ARAÚJO, 2009).

2.6.4 Adsorção e região interfacial

Conforme Butt (2006) adsorção é o acúmulo de uma substância em uma interface, a qual pode ser: gás-sólido; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-sólido; gás-líquido-sólido; líquido-líquido-sólido e líquido-sólido-sólido. Este processo envolve o acúmulo entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato.

Desta forma, o processo de adsorção pode ser entendido como sendo o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, ou seja, a região de contato entre duas fases sendo que pelo menos uma delas seja condensada devido ao fato de não existir interface gás-gás visto que todos os gases são miscíveis em qualquer condição de composição ou temperatura (ARAÚJO, 2009).

Ainda segundo Araújo (2009), é através do desequilíbrio de forças na interface que irá resultar em diversos fenômenos importantes, como por exemplo a adsorção. Desta forma, o componente presente no interior da fase é atraído para a superfície do sólido como uma forma de diminuir o desequilíbrio de forças dos átomos dos sólidos presentes na região interfacial. Em decorrência das diferenças nas interações entre as moléculas presentes na interface ocorre a resistência ao aumento da área de contato entre as duas fases. Esta resistência é denominada tensão superficial, a qual representa a oposição ao aumento da superfície de contato.

Dependendo da natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser: adsorção física ou química (Mckay, 1996).

Se houver retenção entre a substância a qual está para ser distribuída e a superfície de forma química, por processo de ligação iônica ou covalente, denomina-se adsorção química e o processo para reverter o fenômeno necessita de alta energia. Porém, se a substância permanece na superfície, mas não reage (através de atrações de van der Waals), origina-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de adsorção (ZOLLINGER, 1991; McKAY, 1996)

2.6.5 Modelos de avaliação da cinética de adsorção

2.6.5.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

A equação cinética de Lagergren foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO e McKAY, 2004).

Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 1) é denominado de pseudoprimeira ordem (HO e McKAY, 2004).

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (1)$$

no qual, Q_{eq} (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (HO e McKAY, 1999).

2.6.5.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem (Equação 2) assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO e McKAY, 1999).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (2)$$

no qual, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001).

Conforme Ho e McKay (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudossegunda ordem.

2.6.5.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 3) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e McKay (2004) este modelo foi desenvolvido para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003).

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (3)$$

no qual, A e B são constantes, sendo A correspondente a velocidade de quimiossorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (g mg^{-1}) (FERNANDES, 2005; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.6.5.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (4)$$

no qual, K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C_i sugere a espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}) (HAN et al., 2010).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de Q_{eq} em função de $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (JUANG et al., 2002; SUN, 2003). Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK, 2003; ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

2.6.6 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do bioadsorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

As isotermas são influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária

adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (GONÇALVES Jr., 2010). São expressas através de curvas extremamente úteis, mostrando uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecendo informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (MEZZARI, 2002; MORENO-CASTILHA, 2004 e VOLESKY, 2004).

Volesky (2003) afirma que as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução.

As isotermas podem ser obtidas de diferentes formas, como é ilustrado na Figura 10, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida (Q_{eq}), e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS, 2000).

As do tipo convexas são as que apresentam ser mais favoráveis, pois elas revelam que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

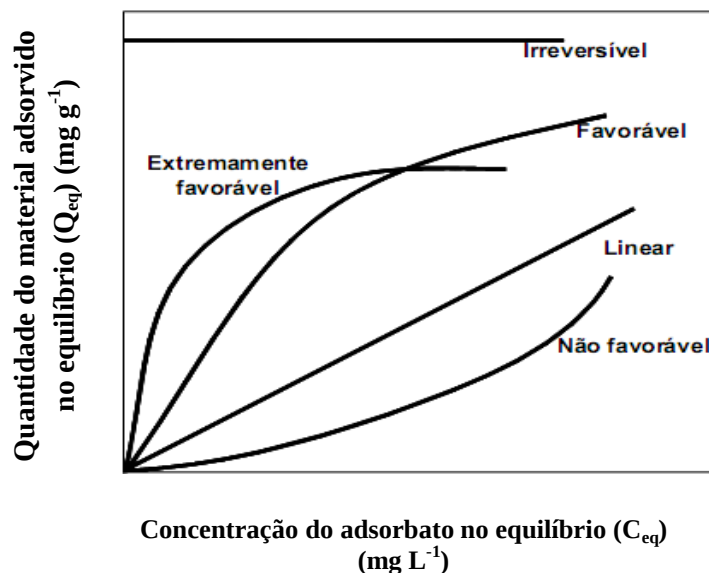


Figura 10. Isoterma de adsorção e suas diferentes formas.
Fonte: McCabe et al., (2005).

A parte inicial da isoterma quase retilínea indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente encontra-se completamente saturada com o adsorvente (FÁVERE, 1994).

O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente e obter a sua caracterização. Encontra-se nas literaturas relatos de vários modelos de isothermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (BARROS, 2000 e PINO, 2005).

Giles et al., (1960) elaborou uma classificação mais detalhada em que as isothermas são divididas em quatro grupos ou classes (S, L, H e C) possuindo subdivisões em cada (Figura 3). As isothermas do tipo S, ou sigmoidal, apresentam uma curvatura voltada para cima. Elas aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as interações adsorbato-adsorvente mais fraca que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente (GILES et al. 1960).

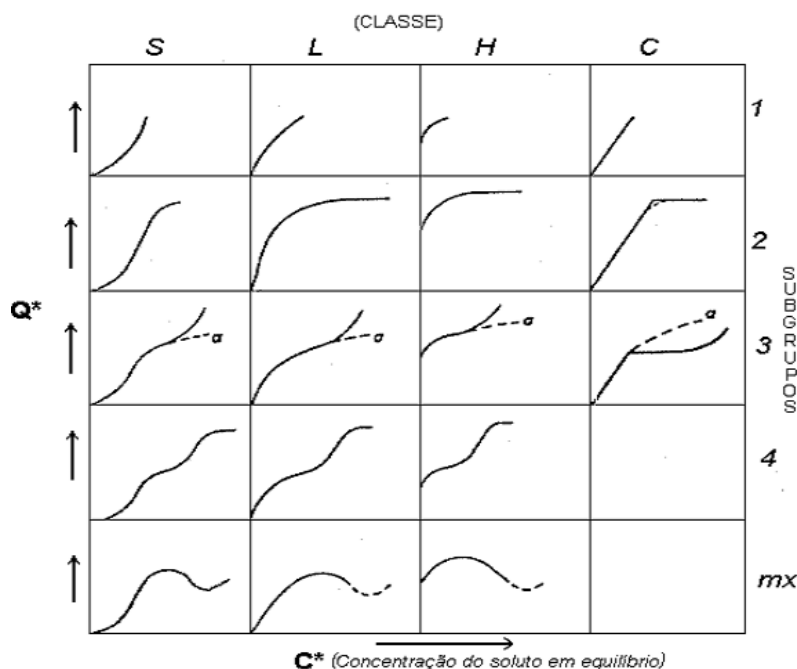


Figura 11. Classificação das isothermas de adsorção.
Fonte: Giles et al. (1960).

Para o mesmo autor as isothermas do tipo L, ou de Langmuir, tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a

dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.

O grupo H ou “high affinity”, a parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.

As isotermas representadas por curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et. al, 1960).

As relações de equilíbrio são apresentadas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Segundo Tarley (2003), os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a bioadsorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir e multicamadas de Freundlich, brevemente comparados na Tabela 2.

Tabela 2: Modelos de Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich

Isoterma	Vantagens	Desvantagens
LANGMUIR (1918)	Parâmetros interpretáveis.	Aplicável só para sorção monocamada.
FREUNDLICH (1907)	Aplicável para uma sorção não ideal e em superfícies heterogêneas.	Não estruturada para monocamada.

Fonte: Volesky, 2003.

2.6.6.1 Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. É provavelmente o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas. (PINO, 2005; LIU, 2006 e AMUDA et. al., 2007).

O modelo pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química. Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (AMUDA et al., 2007 e RADHIKA & PALANIVELU, 2006).

A Figura 12 ilustra a adsorção de acordo com o modelo teórico de Langmuir.

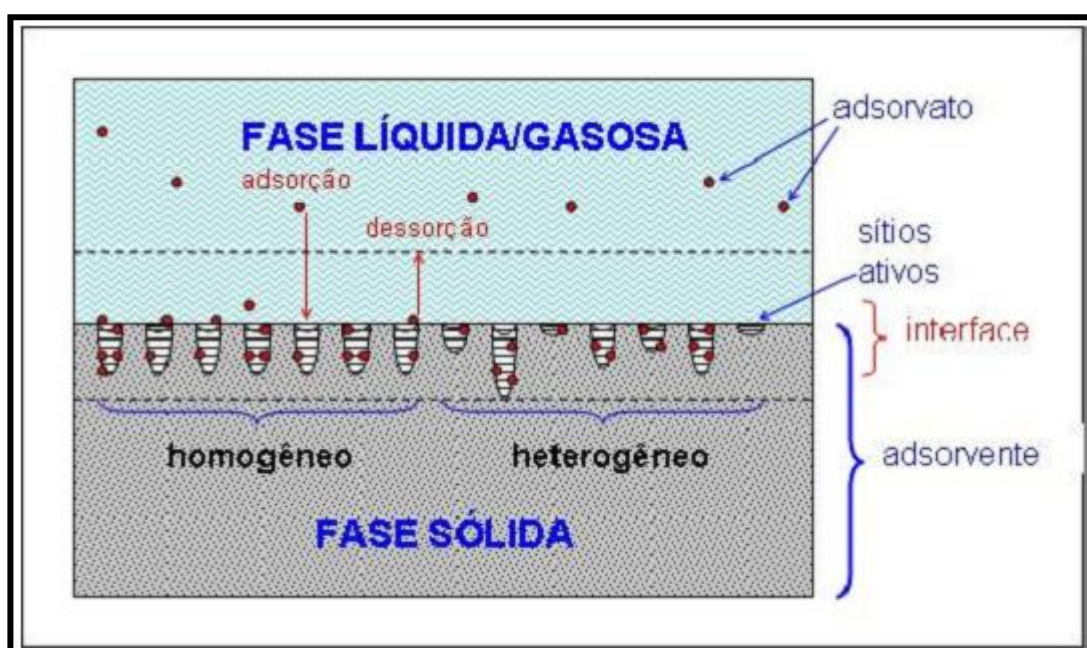


Figura 12. Representação da adsorção conforme o Modelo de Langmuir.
Fonte: Quiñones, 2007.

Segundo Ortiz (2000), Langmuir considera que o adsorvente possui um numero limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície, e homogênea e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida num certo sitio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (KANITZ, 2007).

O modelo matemático da isoterma de Langmuir ou também chamada de termodinâmica estatística, calcula as constantes de q_m e b de Langmuir, onde q_m está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em massa (mg) do adsorvato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e b é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorbato relacionada com a energia livre de adsorção.

Assim podemos expressar o modelo de Langmuir pela Equação 5:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (5)$$

na qual: q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente; C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg L^{-1}); b é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente.

De acordo com Sodré (2001), este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posições na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superficiais sejam ocupados, sendo que adsorção somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não ocorrem mais interações entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio.

Podemos obter uma isoterma de equilíbrio de Langmuir tanto na forma normal quanto em formas linearizadas. Para as isotermas de forma normal utiliza-se a Equação 5, enquanto as linearizações podem ser obtidas pelas Equações 6 e 7 abaixo:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (6)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (7)$$

na qual: C_e e C_{eq} representam a concentração no equilíbrio e Q_e ou q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de

Langmuir K_L ou b e C_m refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L ou b com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

Na Figura 13, é representado um modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir no processo de adsorção.

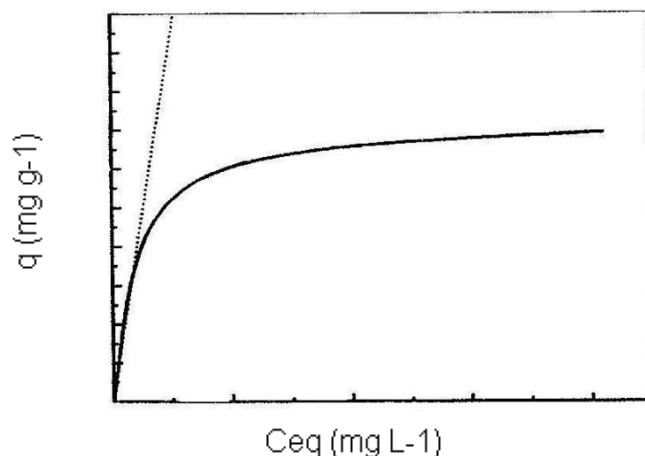


Figura 13. Isotherma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção.
Fonte: Zollinger, (1991); Atkins, (1993).

2.6.6.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (MEZZARI, 2002 e KALAVATHY et al., 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsorptivas. Teoricamente é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (TAVARES, 2003).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich (Equação 8), são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A

constante “k” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “n” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

A linearização da Equação 8 fornece a expressão abaixo (Equação 9):

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_{eq} \quad (9)$$

na qual: C_{eq} ou C_e é concentração no equilíbrio e q_{eq} ou o Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; K_F e n são os dois parâmetros de Freundlich.

Para Ortiz (2000), o modelo de Freundlich é um dos primeiros modelos propostos que equacionam a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e ainda permanece na solução (concentração no equilíbrio).

2.6.6.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 10) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU et al., 2011). Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 10) (FAROOQ et al. 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (10)$$

no qual, Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ‘ ε ’ é o Potencial de Polanyi (Equação 11).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (11)$$

no qual, R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}) (NJOKU et al., 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

2.6.7 Dessorção

O processo de dessorção (Equação 13) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado mediante com ácidos fortes em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (13)$$

no qual, $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) referem-se as concentrações de Cd, Pb e Cr desorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

2.6.8 Termodinâmica

Para a realização de um processo que seja eficaz e aproveite o máximo da capacidade do adsorvente é necessário que estudos relacionados à temperatura de biossorção sejam realizados sendo que normalmente esta se encontra em um intervalo entre 10 e 70 °C (COSSICH, 2000).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção de forma que, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) está relacionada à espontaneidade do processo, e as reações são consideradas espontâneas em sistemas nos quais

houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e, portanto o valor de ΔG é negativo. Quando o $\Delta G > 0$, houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas e quando $\Delta G = 0$ a quantidade de produtos formados é igual à de reagentes (MONTEIRO, 2009).

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU E ISOGLU, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 14 e 15 (SARI et al. 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

nas quais, K_d corresponde a relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de ΔH e ΔS foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

2.7 Adsorventes

Os adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando se observaram gases sendo adsorvidos em carbono ativado (ORTIZ, 2000) e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial. A finalidade para uso industrial de adsorventes geralmente é para separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicações em procedimentos de pré-concentração.

De acordo com Nóbrega, 2001, os adsorventes comerciais devem apresentar uma série de características favoráveis quanto a eficiência de adsorção, seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, perda de carga, custo de obtenção e processamento, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando muitas áreas de adsorção.

Diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção dos resíduos metálicos gerados, sejam eles orgânicos (carvão ativado, biomassas, etc) ou inorgânicos (zeólitas, argilas, etc), sendo estes naturais ou sintéticos (AKLIL et al., 2004).

Adsorção utilizando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de íons metálicos, porém o alto custo do carvão ativado restringe o seu uso em países em desenvolvimento, com pequenas fábricas, muitas vezes incapazes de suportar os métodos caros de tratamento de águas residuais (HSU, 2009). Desta forma as alternativas mais econômicas e eficazes para a remoção de metais pesados devem ser priorizadas, a fim de reduzir os custos operacionais, preços dos produtos, melhorar a competitividade e beneficiar o meio ambiente.

Materiais alternativos tais como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (VALDMAN et al., 2001).

Esses materiais possuem propriedades que retém íons de soluções aquosas, sendo considerados ótimos promissores na remoção de metais provenientes de efluentes industriais.

Em geral, para um adsorvente poder ser considerado como "de baixo custo", requer que seja abundante na natureza, ou é um subproduto ou um desperdício de uma indústria, e que necessite de pouco processo para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo. Geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (MOHAN e PITTMAN Jr., 2007)

O termo “biossorção” é utilizado para denominar e descrever as características destes materiais que podem promover a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (PAGNANELLI et al. 2001).

A procura por novos adsorventes está sendo focada nos biomateriais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Diferentes tipos de biomassa, como subprodutos agrícolas e madeiras, algas, bactérias fungos entre outros, também têm a capacidade de reter íons metálicos através de adsorção, levando vantagem sobre as resinas comerciais, por serem viáveis no ponto de vista técnico/econômico (PAGNANELLI et al, 2001; VAUGHAN et. al. 2001).

Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram divididos entre as seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes celulósicos e húmicos (ARAÚJO, 2009). Segundo o mesmo autor, os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como, resíduos vegetais, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina.

A lignina possui a capacidade de remover íons de metais (DOBROVOL'SKII, 2006). Coprodutos agrícolas possuem lignina e celulose como principais constituintes, sendo que os grupos funcionais presentes nestas macromoléculas possuem a habilidade de adsorver íons metálicos através de troca iônica ou complexação (PAGNANELLI et al., 2001).

Além de um acompanhamento da qualidade das águas, faz-se necessário a busca de meios sustentáveis para a remediação desses compartimentos ambientais contaminados. Existem muitas alternativas que possibilitam a recuperação dos recursos naturais e uma opção para a remoção de contaminantes é o processo de adsorção especialmente quando se usam adsorventes naturais, tais como os co-produtos agroindustriais.

Vários resíduos marinhos e agroindustriais, dentre eles a casca de crustáceos como fonte de quitina e quitosana (GONGALVES Jr, 2010); bagaço de cana (DRAGUNSKI, et al., 2010); resíduos de café (ORHAN; BUYUKGUNGOR, 1993); casca de amendoim (JOHNSON et al., 2002; HASHEM et al., 2006); casca de coco (BABARINDE, 2002); sabugo de milho (VAUGHAN et al., 2001); caule de girassol (HASHEM et al., 2006); folhas de milho (AHALYA et al., 2003); cascas de laranja e banana (VAUGHAN et al., 2001), dentre outros tais como lã, azeite, agulhas de pinho, cascas de amêndoas, folhas de cactos, carvão (HASHEM et al., 2006), estão sendo investigados como adsorventes naturais alternativos. Estes co-produtos podem ser uma excelente alternativa na utilização como adsorvente, já que tem baixo custo e são facilmente disponíveis.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR M. R.M. P.; NOVAES A. C. GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v.25, n.6b, p.1145-1154, 2002.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal Chemistry and Environment**, v. 7, n. 5, p.71-79, 2003.
- AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal íons from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285–294, 2001.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n. 9, p. 3031-3044, 2005.
- ALVES, J.C.; SOUZA, A.P.; PÔRTO, M.L.; ARRUDA, J.A.; TOMPSON Jr., U.A.; SILVA, G.B.; ARAÚJO, R.C.; SANTOS, D. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. **Revista Brasileira de Ciência da Solo** v. 32, n.3, p.1329-1336, 2008.
- AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**. v. 36, n. 2, p.174-18, 2007.
- ARAÚJO, C.S.T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e préconcentração de Ag(I) utilizando *Moringa oleifera* Lam.** Uberlândia, 2009. 186p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia. 2009.
- ARAÚJO, L. P.; BERTAGNOLLI, C., SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. G.; BARROS, M. A. S. D. Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial Concentration **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 35, n. 2, p. 325-332, abr.-jun, 2013
- ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.1, p.17-27, 2002
- ASSUNÇÃO, R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v.16, n.6, p.647-657, 2003.
- ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 5. ed. Oxford Press, 1993.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. The Priority List of Hazardous Substances. <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html> (accessed 15 June 2013).

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile of chromium. Atlanta, 2005. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>. Acesso em 15 mai. 2012.

AVILA-CAMPOS, M.J. **Metais pesados e seus efeitos**. Disponível em: http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm Acesso em: 24 de julho 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002

BARBARIDE, N.A.A. Adsorption of zinc (II) and cadmium (II) by coconut husk and goat hair. **Journal Pure Applied Science**, v.5, n.1, p.81-85, 2002.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.

BERTON, R.S. **Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados**. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A., ed. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.259-268.

BI, X.; FENG, X.; YANG, Y.; QIU, G. LI, G.; LI, F.; LIU, T.; FU, Z.; JIN, Z. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China. **Environment International**, v. 32, n.7, p.883-890, 2006.

BISCARO, P.A.; MENEGÁRIO, A.A.; TONELLO, P.S.; CALDORIN, R. Pré-concentração de cádmio com *Saccharomyces cerevisiae* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v.30, n.2, p.323-326, 2007.

BRADY J. E. & Humiston G.E.. Química Geral. 2ª ed Livros Técnicos e Científicos, RJ, v.1, 1986.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p

BRASIL. **Decreto nº 24.643**, Brasília, DF, 1934, 29p. Disponível: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d24643.htm (acessado em 03 de agosto de 2013).

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1.469**, Brasília, DF, 2000, 39p

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011a, 33p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, Brasília, DF, 2004. 28 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 20**, Brasília, DF, 1986.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**. Brasília, DF, 2011b, 8p

BRASIL. **Resolução**. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial, 30 dez. 2009. p.81-84.

BUASRI, A.; CHAIYUT, N.; TAPANG, K.; JAROENSIN, S.; PANPHROM, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using water Hyacinth as a low cost biosorbent. **Civil and Environmental Research**. v. 2, n. 2, p.17-24. 2012.

BUSTAMANTE, M.M.C. **Biomonitoring of heavy metals using plants growing at former mining sites**. Trier, 1993. Tese (Doctor de der Naturwissenschaften) – Universität Trier. 1993.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

CASTILHOS, D.D.; GUANDAGNIN, C.A.; SILVA, M.D. LEITZKE, V.W.; FERREIRA, L.H.; NUNES, M.C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência** v. 07 n.2, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo – **Relatório de Qualidade das águas superficiais do Estado de São Paulo**: Série Relatórios. São Paulo, SP, 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas> (acessado em 15 de agosto de 2013).

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos**: Cursos e Treinamentos. São Paulo. v.1, 2005. p.312.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade de água interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1995. 286 p.

COHEN-SHOEL, N; ILZYCER, D.; GILATH, I.; TEL-OR, E. The involvement of pectin in Sr^{2+} biosorption by *Azolla*. **Water, Air and Soil Pollution**, v.135, p.195-205; 2002.

CONAB. **Castanha de caju**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/detalhe.php?c=30399&t=2#this> (2013)

CORRÊA, S.; SILVEIRA, D.; SANTOS, C.; LINDEMANN, C.; REETZ, E. R.; BELNG, R. R.. **Anuário brasileiro da fruticultura**. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2008. 136p.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

CURBELO, F.D.S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Natal, 2002. 102p. Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.

DANG, V.B.H.; DOAN, H.D.; DANG-VU, T.; LOHI, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v.100, p.211–219, 2009.

DASCÂNIO, D. & VALLE, T. G. M. Avaliação das práticas educativas dos pais de crianças com baixa e alta plumbemia. **Pesquisas e Práticas Psicossociais**, v.2, n.1, p.198-208, 2007.

DOBROVOL'SKII, V.V. Humic acids and water migration of heavy metals. **Eurasian Soil Science**, v.39, p.1183- 1189, 2006.

DOS SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v.62, n.2, p.457 – 465, 2010.

DRAGUNSKI, D.C., SOUZA, J.V.T.M., TARLEY, C.R.T., CAETANO, J. Copper Ions Adsorption from Aqueous Medium Using the Biosorbent Sugarcane Bagasse In Natura and Chemically Modified. **Water, Air and Soil Pollution**, 2010.

DUFFUS, J.H. “Heavy metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry (IUPAC Technical Report)**, v.74, n.5, p.793-807, 2002.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistics (FAOSTATS)** 2013. <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx> (acessado em 15 de agosto de 2013).

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

FÁVERE, V.T. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas**. Florianópolis, 1994. 153p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1994.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, J.M., SILVA, F.L.H., ALSINA, O.L.S., OLIVEIRA, L.S.C., CAVALCANTI, E.B.; GOMES, W.C. Equilibrium and kinetic study of Pb²⁺ biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v.30, p.1188-1193; 2007.

FRANÇA, F. M. C.; BEZERRA, F. F.; MIRANDA, E. Q.; SOUSA NETO, J. M. **Agronegócio do caju no Ceará: cenário atual e propostas inovadoras**. Fortaleza: Federação das Indústrias do Estado do Ceará, Instituto de Desenvolvimento Industrial do Ceará, 2008.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, p.3973, 1960.

GONÇALVES Jr, A.C., LUCHESE, E.B., LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Latossolo Vermelho Escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, v.23, n.2, p.173-177, 2000.

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**, vol.31 n.1, p.103-108, 2009.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; FÁVERE, V., T.; GOMES, G. D. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum. Technology**, v.34, n.1, p.79-87, 2012.

GONÇALVES, Jr., A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013a.

GOYER, R., CLARKSON, T.M. Toxic effects of metals. In: KLAASSEN, C.D., ed. **Casarett & Doull's toxicology**. New York: McGraw-Hill, 2001, p.811-868

GUANZIROLI, C. E.; SOUZA FILHO, H. M.; VALENTE JUNIOR, A. S. **Estudo da cadeia produtiva do caju**: Estudo das relações de mercado. Banco do Nordeste do Brasil. – Fortaleza: Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura: Banco do Nordeste do Brasil, 2009.152 p.

GUIMARÃES, M. A.; SANTANA, T. A. de; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L.; LOUREIRON, M. E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas**, Chapadinha, v.1, n. 3, p.56, 2008.

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.

HANSHEM, A.; ABOU-OKEIL, A.; EL-SHAFIE, A.; EL-SAKHAWY, M. Grafting of high α -cellulose pulp extracted from sunflower stalks for removal of Hg (II) from aqueous solution. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.45, p.135-141, 2006.

HO, Y. S.; McKAY, G., Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HOBBS, T. **Leviathan**: Or the matter, forme and power of a commonwealth ecclesiasticall and civil. 1651.

HSU, T-C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 995–1000, 2009.

IRIAS, L. J. M.; GLEBER, L.; PALHARES, J. C. P.; ROSA, M. F.; RODRIGUES, G. S. Avaliação de impacto ambiental de inovação tecnológica agropecuária – aplicação do sistema Ambitec. **Agricultura em São Paulo**, São Paulo, v. 51, n. 1, p. 23-39, jun. 2004.

ISLAM E.; YANG, X.; HE, Z.; MAHMOOD, Q. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. **Journal of Zhejiang University**, v. 8, n. 1, p.1-13, 2007.

JOHNSON, P.D.; WATSON, M.A.; BROWN, J.; JEFcoat, I.A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater. **Waste Manage**, v.22, p.471-480, 2002.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3.ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitárias - ABES, 1993 - 681p.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.201, n.1-3, p.191-199, 2002.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3 ed. London: CRC Press, 2001. 403 p.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄- activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p.354-362, 2005

KANITIZ JÚNIOR, O.; GURGEL, L.V.A.; DE FREITAS, R.P.; GIL, L.F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.643-650; 2009.

KANITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar usando anidrido do EDTA. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Ouro Preto, 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto.

KIHEL, E.J. Utilização do composto de resíduos sólidos urbanos. In: ENCONTRO NACIONAL DE RECICLAGEM, AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE. Campinas, 1995. **Anais** Campinas: CATI, p.16-35, 1995.

LACERDA, J.A.A; MACEDO, L.M.F.C.; ROSSI, W.C.; GOMES, A.C.O.B.; SANTOS, L.C.S. **Avaliação da Qualidade das Águas**. Centro de Recursos Hídricos, Governo da Bahia, 2000. 22p. (Relatório Técnico).

LAHARI, S. B.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. Biosorption of copper from aqueous solution by *Chaetomorpha antennina* algae biomass. **Iran Journal Environmental Health Science and Engineering**. v. 8, p.353-362. 2011.

LEITÃO, N. C. M. C. S.; PRADO, G. H. C.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A.; PEREIRA, C. G. *Anacardium occidentale* L. leaves extraction via SFE: Global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p.114-123, 2013.

LEITE, L. A. S. **A Agroindústria do Caju no Brasil: Políticas públicas e transformações econômicas**. Fortaleza: EMBRAPA/ CNPAT, 1994. 195p.

LIMA A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C; PIMENTEL, F. A. Using activated carbon to remove copper from sugar cane spirit. **Química Nova**, n. 29, v. 2, p.247-250, 2006.

LIU, Y., Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical, Eng. Aspects**, v. 74, p.34-36, 2006.

LOPES, D. Plantas nativas do cerrado uma alternative para fitorremediação. **Revista Estudos**, Goiânia, v. 37, n. 3/4, p. 419-437, mar./abr.

MADHAVA RAO, M.; RAMESH, A.; PURNA CHANDRA RAO, G.; SESHIAIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, p.123-129, 2006.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. Produquímica, São Paulo, 1994.

MARAGON, M.; PRESZNHUK, R.; SORDI, R. F.; AGUDELO, L. P. P. Indicadores de sustentabilidade como instrumento para avaliação de comunidades em crise: aplicação à comunidade de serra negra. **Revista de Educação e Tecnologia**, 2005. 23 p.

MAZZETO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.732-741, 2009.

McDOWELL, L. R. CONRAD, J. H.; HEMBRY, F.G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 2 ed. Gainesville: University of Florida, 1993.

McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Flórida: CRC Press. inc. 1996. 186 p.

MENGEL, K.; KIRBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4 ed. Berna: Internacional Potash Institute, 1987. 687p.

MENHEGEL, A. P.; GONÇALVES, Jr. A. C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D. C.; LINDINO, C. A.; STREY, L. Biosorption of cadmium from ater usinf moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air & Soil Pollution**. v. 224, p. 1383-1396, 2013.

MESQUITA, A. L. M.; OLIVEIRA, V. H.; SOBRINHO, R. B.; ELOI, W. M.; INNECCO, R.; MATOS, S. H. Controle da traça-da-Castanha com produtos à base de Óleos essenciais e hidrolatos. **Comunicado Técnico 135** (on-line), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 1679-6535, Janeiro, 2008, Fortaleza, CE.

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2002. 117p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 86 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

MOREIRA, R. C.; LIMA, J. S.; SILVA, G. C.; CARDOSO, J. E. Resistance to gummosis in wild cashew genotypes in northern Brazil. **Crop Protection**, v.52, n10, p.10-13, out, 2013.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p.83, 2004.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; STREY, L.; LAUFER, A. Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 367-372.

NAS/IOM - National Academy of Sciences - Institute of Medicine. **Dietary references intake for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc**. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, Washington, DC. 2003.

NJOKU, V. O.; OGUZIE, E. E.; BI, C.; BELLO, O. S.; AYUK, A. A. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.346-353, 2011.

NÓBREGA, G. A. S. et al. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 2001, Natal. **Anais...** Natal: Universitária, 2001.

OLGUN, A.; ATAR, N. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 18, 1751–1757, 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 salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v.13, n.3, p.329-341, 2001.

OLIVEIRA, V. H. de. Cashew crop. **Revista Brasileira Fruticultura**. vol.30, n.1, p. 0- 0, 2008.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.1719-1729, 2006.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Science Technology**, v.28, p.247, 1993

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. São Paulo, 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo. 2000.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, n.1, p.39-46, 2004.

PAGNANELLI, F. TRIFONI, M. BEOLCHINI, F. ESPOSITO, A. TORO, L. VEGLIÒ F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. **Process Biochemistry**, v.37, n.2, p.115-124. 2001.

PEREIRA, M.C.T.; CORREA, H.C.T.; NIETSCHE, S.; MOTA, W.F.; MARQUES, S.V. Caracterização físico-química de pedúnculos e castanhas de clones de cajueiro-anão precoce nas condições do norte de Minas Gerais. **Bragantia**, São Paulo, v.64, n.2, p.169-175, 2005

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos hídricos**. IPF-UFRGS, v. 1, n. 1. p.20-36, 2004.

PINHO, L. X. PINHO; AFONSO, M. R. A.; CARIOCA, J. O. B.; COSTA, J. M. C., RAMOS, A. M. The use of cashew apple residue as source of fiber in low fat hamburgers. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n.4, p. 941-945. 2011.

PINO, G.A.H.; **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. Rio de Janeiro, 2005. 166p. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2005.

PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, S. F. M. MACEDO, G. R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n.4, p.1342-1365, 2010.

PUIGDOMENECH, I. (2004). **Medusa Chemical Equilibrium Software**. Downloaded at <<http://www.inorg.kth.se/medusa>>. Acesso 05 de dezembro de 2012.

QUITÉRIO, S.L.; MOREIRA, F.R.; SILVA, C.R.S.; ARBILLA, G.; ARAÚJO, U.C.; MATTOS, R.C.O. Avaliação da poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.22, n.9, 2006.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, p.116-124, 2006.

RAMOS, J. E. T.; DUARTE, T. C.; RODRIGUES, A. K. O.; SILVA Jr, I. J.; CAVALCANTE Jr. C. L.; AZEVEDO, D. C. S. On the production of glucose and fructose syrups from cashew apple juice derivatives. **Journal of Food Engineering**, v. 102, n. ,p.355-360. 2011.

RUBIO, F.; GONÇALVES JR., A.C.; STREY, L.; MENEGHEL, A.P.; COELHO, G.F.; NACKE, H. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p.25-40, 2013b.

RUBIO, F.; GONÇALVES Jr.; A. C.; MENEGHEL, A. P.; TARLEY, C. R. T.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**. v. 68, n.1, p.227-233, 2013a.

RUSSEL, J.B.; **Química Geral** 2ª ed. São Paulo: Makron Books., 1994, Vols. 2.

SALGADO, P.E.T. **Em Fundamentos de toxicologia**. 2ª ed., São Paulo: Atheneu, 2003. 474p.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SCHÄFER, S.G., DAWES, R. L. F., ELSENHANS, B., FORTHS, W., SCHOMANN, K. **Metals**. Ed. Toxicology. San Diego: Academic Press, 1999. 804p

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ª ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SILVA, M. L.; FERNANDES, N. S. Análise da serragem de madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr^{+3} e Pb^{+2} de resíduos laboratoriais. **Revista Pública**, Natal, v.6, n.1, p.37-45, 2010.

SOARES, D. J.; CAVALCANTE, C. E. B.; CARDOSO, T. G.; FIGUEIREDO, E. A. T.; MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; FIGUEIREDO, R. W. Study of the stability of cashew nuts obtained from conventional and organic cultivation. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 5, p. 1855-1868, set./out. 2012.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Florianópolis, 1998. 84p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1998.

SODRÉ, F.F., LENZI, E., COSTA, A.C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v.24, n.3, p.324-330, 2001

SOUSA, F.W., MOREIRA, S.A., OLIVEIRA, A.G., CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F.; ROSA, M.F. The use of Green coconut shells as adsorbents in the toxic metals. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1153-1157, 2007.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

STREY, L.; GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D. C. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and**

Manufacturing Processes. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 433-436.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v.37, n.7, p.1535-1544, 2003.

SUNDERMAN, F.W.. **Carcinogenic effects of metals**. Oxford: Fed. Proc. v.37, 1978. p.40-46.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, n. 4, p. 25-31, 2003.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

TAVARES, C.R.G; VEIT, M.T.; COSSICH, E.S.; COSTA, S.M.G; GONZALES, A.M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. In: IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA, 4., 2003, **Anais**, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, 2003.

TEIXEIRA, F.H. **Estudo comparativo para metais em ambiente aquático (Bacia Hidrográfica do Rio Guandu - RJ)**. Rio de Janeiro, 1998. 120p. Tese (Mestrado), Fundação Oswaldo Cruz. 1998.

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TITO, G.A.; CHAVES, L.H.G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R.S.; Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. **Caatinga**, v.21, n.3, p.16-21, 2008.

TONG, S. et al. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. **Bulletin of the World Health Organization**, Switzerland, v. 78, n. 9, p. 1068-1077, 2000.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v.41, n.3, p.487-495, 2003.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* **Process Biochemistry**, v.36, n.8-9, p.869-873, 2001.

VAUGHAN, T., SEO C.W., MARSHALL W.E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**. v.78: p.133-139, 2001.

VIUTIK, G. A.; MALKOWSKI, B. L.; WIECHETECK, G. K. Eficiência dos processos de clarificação de água aplicados no sistema de tratamento de Ponta Grosso (PR). **Revista de Engenharia e Tecnologia**. v. 2, n. 3, dez/2010.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v.71, p.179-190, 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, 2004, 326p.

WANG, S; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. v. 156, n. , p.11-24. 2010.

WEBELEMENTS. Chemistry. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 20 de junho de 2011.

WHO - World Health Organization. Arsenic. **Trace elements in human health and nutrition**. Geneva. 1996b, cap. 17, p.217-220.

WHO - World Health Organization. Manganese. (1996a). **Trace elements in human health and nutrition**. Geneva. 1996a, cap. 10, p.163-167.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, **Desalination**. v. 265, n. 1-3, p.126-134. 2011.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n.3, p.275-287, 2002.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, n.1, p.25-34, 2005.

YASUDA, H.; YOSHIDA, K; YASUDA, Y; TSUTSUI, T. Infantile zinc deficiency: Association with autism spectrum disorders. **Scientific Reports**, v. 129, n. 1, p.1-5. 2011.

YRUELA I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p.145-156, 2005.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 ed. New York: VCH Publishers, 1991, 423p.

CAPÍTULO II – ARTIGO I – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd (II), Pb (II) e Cr(III) DE ÁGUAS UTILIZANDO A CASCA DA CASTANHA DE CAJU *Anacardium occidentale* L. COMO BIOSSORVENTE

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o uso da casca da castanha de caju (*Anacardium occidentale* L.) – CCC – como adsorvente natural na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de meio aquoso. Para tanto, o adsorvente foi caracterizado quanto a sua composição química, estrutural, por espectroscopia de infravermelho (IR), morfológica, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Após foram realizados testes de para determinar as condições ótimas de adsorção (pH, massa de adsorvente, tempo de contato). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudoprimera, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). O efeito da concentração inicial, da temperatura no processo, dessorção e comparação com carvão ativado também foram realizados. Pela MEV foi observado que a CCC apresentou aspecto lamelar, esponjoso, estrutura irregular e heterogênea, e pelo IR pode se a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. O pH_{PCZ} da CCC está entre 3,69 e 4,01. As condições ótimas de adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram: pH: 5.0; massa do adsorvente: 12 g L⁻¹ e tempo de equilíbrio de 60 min. Os modelos de pseudossegunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimiossorção no processo. O ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich sugeriram a ocorrência de adsorção tanto em mono quanto multicamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou que o processo somente foi espontâneo para o Cd^{2+} em 15 e 25 °C. A CCC apresentou alta taxa dessorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , sendo apenas o Cr^{3+} o que apresentou baixa dessorção. A CCC possui potencial para agregar valor econômico e aumentar a cadeia produtiva da cultura, quando este resíduo for utilizado para a remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de água.

Palavras-chave: Biossorção, contaminação hídrica, sustentabilidade, remediação.

ABSTRACT

This aim o this study was to evaluate the use of the cashew nut's shell (*Anarcadium occidentale* L.) - CCC - as a natural adsorbent on the removal of metallic ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} of from aqueous medium. To do so, the adsorbent was characterized as its chemical composition, structural, by infrared spectroscopy (IR), morphological, by electronical microscopy scan (MEV), and point of zero change (pHPCZ). Thereafter were made tests to determine the optimal conditions of adsorption (pH, adsorbent mass, contact time). The pseudo second order, Elovich and intraparticle difusion, and the isotherms of adsorption were linearized as mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The effect of the initial concentration, the temperature in the proccess, desorption and comparation with activated coal were realized as wellWas observed by MEV that the CNS showed aspect lamella, spongy, irregular structure and heterogeneous, and by IR may be the presence hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, in both analyzes confer to adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH_{PCZ} of the CCC is between 3,69 and 4,01. The optimal conditions of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} ions were: pH: 5.0; adsorbent mass: 12 g L^{-1} and equilibrium time of 60 min. The pseudo second order models and D-R suggested the predominance of chemisorption in the proccess. The Langmuir and Freundlich models adjusts suggested the occurrence of adsorption both in mono or multilayers. The thermodynamic study demonstrates that the proccess only was spontaneous for Cd^{2+} on 15 and 25 °C. The CCC presented high rates of desorption for Cd^{2+} and Pb^{2+} , and only Cr^{3+} presented low desorption. The CCC has potential to agregate economical value and raise the productive chain of culture, when this residue is used to the removal of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} on water.

Keywords: Biosorption, water contamination, sustainability, remediation.

1 INTRODUÇÃO

Metais oriundos de atividades antrópicas são freqüentemente detectados em sedimentos, rio, lagos etc., provocando um número considerável, em todo o mundo de águas severamente contaminadas (PENG et al., 2009). A contaminação por metais em ambientes aquáticos é preocupante devido à sua toxicidade, abundância e persistência no ambiente, e subsequente acumulação em habitats aquáticos, microorganismos, na flora e fauna aquática, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana no longo prazo (CHABUKDHARA e NEMA, 2012).

De acordo com Ahmaruzzaman, (2011) a remoção de íons metálicos de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante hoje. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizados para a remoção de metais de água. No entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir volumes de lamas e baixa remoção de metais, ou serem de alto custo limitando o uso na prática (HSU, 2009; AHMARUZZAMAN, 2011). Dentre os diversos métodos, o processo de adsorção é um dos métodos eficazes usados para remoção de metais pesados a partir de solução aquosa (ÖZACAR et al., 2008).

Adsorção utilizando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de íons metálicos, porém o alto custo do carvão ativado restringe o seu uso. Desta forma, alternativas mais baratas e eficazes devem ser priorizadas (HSU, 2009). Uma das alternativas é o uso de adsorventes naturais na remoção de metais em águas, visto que Muitos setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente (PINTO et al., 2006).

Diversos trabalhos apresentam resultados promissores quanto ao uso de resíduos agroindustriais na descontaminação de ambientes aquáticos, biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), bagaço de cana (DOS SANTOS et al., 2010), torta de *Moringa oleifera* Lam. (GONÇALVES Jr. et al., 2013a; MENEGHEL et al., 2013a), torta de *Crambe abyssinica* Hochst (GONÇALVES Jr. et al., 2013b; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b), casca de *Pinus elliottii* (GONÇALVES, Jr. et al., 2012; STREY et al., 2013), resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013) e biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2013). Uma cultura promissora é a do caju,

visto que atualmente ações estão sendo implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o seu aproveitamento (PINHO et al., 2011).

Esta cultura destaca-se no contexto sócio-econômico de algumas regiões ao redor de todo o globo, pelo alto valor nutritivo e comercial dos seus produtos, e também pelo caráter de trabalho intensivo, cuja produção e industrialização garantem expressivo fluxo de renda, tornando esta cultura uma fonte importante de oportunidades de emprego para a população (RAMOS et al., 2011).

Após processamento da castanha de caju, são obtidas as amêndoas, as quais são destinadas para o consumo, e o mesocarpo ou a casca da castanha de caju, que produz o LCC (líquido da casca da castanha de caju), um óleo que contém propriedades para uso industrial como na produção resinas e freios, e medicinal como antisséptico e vermífugo (MAZZETO et al., 2009). Entretanto, após a extração do LCC as cascas geradas pelo beneficiamento, na sua maioria, são dispostas de forma inadequada no solo (IRIAS et al., 2004).

Considerando que 20% da castanha de caju é composta por casca e que, segundo dados da FAO (2013), a produção mundial é de 4,28 milhões de toneladas, então pode-se considerar que anualmente a produção de cascas é de aproximadamente 856 mil toneladas, sendo que no Brasil esta produção alcança o número de 54 mil toneladas.

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi utilizar a casca da castanha de caju, após a extração do seu óleo (LCC), na remoção de íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) de águas contaminadas, por meio do processo de adsorção. Considerando ainda que o uso deste material na descontaminação ambiental pode viabilizar o cultivo desta espécie, agregando valor ao seu coproduto, promovendo assim, um desenvolvimento mais sustentável para esta cultura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção do material adsorvente

As castanhas de caju foram coletadas no município de Curionópolis no estado do Pará em janeiro de 2012, sendo posteriormente transportadas para o Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, campus de Marechal Cândido Rondon, onde a pesquisa foi realizada.

Primeiramente as cascas da castanha de caju (*A. occidentale* L.) foram separadas das amêndoas, trituradas em liquidificador industrial e secas em estufa a 60 °C durante 36 h. Posteriormente, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) foi extraído por meio de sistema tipo Soxhlet com n-hexano (C₆H₁₄, Nuclear) (IUPAC, 1998), obtendo-se assim a biomassa da CCC, a qual foi novamente seca em estufa a 60 °C durante 24 h para total evaporação do n-hexano, solvente utilizado na extração do óleo.

Com o objetivo de utilizar o material adsorvente nas mesmas condições em que é obtido após o beneficiamento industrial das castanhas de caju, nenhum tratamento prévio foi empregado no adsorvente para os experimentos, somente, a fim de padronizar as partículas após a secagem, o adsorvente foi peneirado (14 a 65 Mesh – Bertel) obtendo partículas entre 0,212 mm a 1,18 mm.

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

A composição mineral do material adsorvente foi determinada por meio de digestão de 0,5 g do material adsorvente utilizando 6 mL de ácido nitroperclórico (2:1) (AOAC, 2005), seguida da determinação dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb e Cr por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS).

Os principais grupos funcionais presentes na estrutura do adsorvente também foram avaliados por poderem influenciar na adsorção dos metais Cd, Pb e Cr. Deste modo, foram determinados os espectros em infravermelho por espectroscopia em um aparelho FTIR- 8300, na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

A morfologia da superfície do material também foi avaliada, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra e posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

Também foi determinado o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que se refere ao pH na qual a presença de cátions e ânions na superfície do adsorvente se equivalem, conferindo carga nula ao mesmo. Para tanto foram adicionados de 500 mg do biossorvente em 50 mL de solução aquosa de KCl a 0,05 e 0,5 mol L⁻¹ em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções padronizadas de HCl e NaOH (0,1 mol L⁻¹). Após 24 h de

agitação (200 rpm), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final (ΔpH), onde o pH_{PCZ} é atribuído ao valor em que o ΔpH assume valor igual a zero (MIMURA et al., 2010).

2.3 Determinação das condições ideais do processo de adsorção

As soluções monoelementares contendo os íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} neste trabalho foram preparadas a partir de sais de nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$), nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ P.A. $\geq 99\%$] e nitrato de cromo III [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$]. No final de cada teste de adsorção, todas as concentrações dos metais foram determinadas por FAAS.

A remoção de metais pesados pelo processo de adsorção em meio aquoso depende de vários fatores, como a quantidade de adsorvente, pH, tempo de contato e temperatura. Para isso foram realizados teste para verificar as condições ideais de adsorção. Para os testes de massa, foram utilizadas quantidades crescentes do material adsorvente (0, 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 mg) em três condições de pH (4,0, 5,0 e 6,0), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH padronizadas ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Assim, em erlenmeyers de 125 mL, foram adicionadas as massas utilizadas juntamente com volumes fixos de 50 mL de cada solução aquosa fortificada com 10 mg L^{-1} dos metais. Em seguida os erlenmeyers foram agitados durante 90 min sob temperatura e agitação constantes (25°C e 200 rpm) em banho maria Dubnoff termostatzado. Logo após, as amostra foram filtradas em papel quantitativo para determinação das concentrações finais dos metais por FAAS.

A partir dos valores obtidos para a concentração final, foi calculada a quantidade adsorvida (Equação 1).

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

onde: Q é a quantidade de íons adsorvidos por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 corresponde à concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1}), C_f é a concentração do íon em solução (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

A porcentagem de remoção dos íons metálicos foi calculada conforme a Equação 2:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

no qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente, C_f é a concentração final do íon (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1}).

A fim de determinar o tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL a 600 mg do adsorvente, e 50 mL das respectivas soluções monoelementares fortificadas com 10 mg L^{-1} de Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Cr^{3+} , em pH 5,0. Em seguida as amostras foram retiradas em intervalos de tempo (5 a 180 min) e filtradas em papel quantitativo para determinação da concentração final dos metais por FAAS.

O mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foi avaliado por meio dos parâmetros dos modelos lineares de pseudoprimeira ordem (Lagergren), pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (HO e McKay, 1999; IBRAHIM et al., 2010; HAN et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.4 Obtenção das isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram adicionados 600 mg do adsorvente em erlenmeyers de 125 mL juntamente com 50 mL da solução monoelementar contendo os íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Cr^{3+} , em concentrações crescentes de 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg L^{-1} .

Em seguida os erlenmeyers foram agitados a 200 rpm em banho-maria termostatizado a 25 °C durante 60 min. Após a agitação as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo para determinação da concentração do íon metálico em solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama FAAS. Sendo a quantidade adsorvida no equilíbrio de íons metálicos pelo adsorvente (Q_{eq}) calculada conforme a Equação 1.

A partir dos resultados obtidos, as isotermas de adsorção dos metais sobre a casca da castanha de caju, foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich.

2.5 Dessorção

Após as isotermas de adsorção, o material adsorvente utilizado no processo foi

separado da solução aquosa por meio de filtração em papel filtro quantitativo, sendo em seguida lavado em água ultrapura e desidratado em estufa a 60 °C por 24 h. A massa do adsorvente obtida após a secagem foi colocada em contato com 50 mL de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) durante 60 min com temperatura e agitação constantes, sendo as amostras novamente filtradas para determinação das concentrações finais dos metais.

A porcentagem de dessorção foi calculada por meio da Equação 3:

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde, $C_{eq(des)}$ (mg L⁻¹) e $C_{eq(ads)}$ (mg L⁻¹) são as concentrações dessorvida pelo adsorvente e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

2.6 Influência da temperatura

Testes para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados. Para tanto 600 mg do material foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL mais 50 mL da solução contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ em concentrações de 50, 150 e 50 mg L⁻¹, respectivamente, ajustadas em pH 5,0. Após, as amostras foram agitadas a 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55°C).

Com os resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) como o objetivo de avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo (SARI et al. 2007).

2.7 Comparação com adsorvente comercial

Com a finalidade de comparar a torta da casca da castanha de caju com um adsorvente comercial, foi utilizado o carvão ativado P.A. (Synth) em pó, com granulometria menor que 365 mesh, o qual é um adsorvente comercial amplamente utilizado na remoção de poluentes (GONÇALVES et al., 2007), sendo que neste teste foram utilizadas as mesmas condições dos testes de isotermas de adsorção e dessorção para o adsorvente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do adsorvente

A caracterização quanto à composição química referente à presença de metais no adsorvente esta apresentada na Tabela 1, onde pode ser observado que não foram detectados teores de Cd, Pb e Cr acima dos limites de quantificação pelo método utilizado.

Tabela 1: Composição mineral da casca da castanha de caju

K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
----- g kg ⁻¹ -----			----- mg kg ⁻¹ -----						
7,65	9,23	1,67	6,73	19,30	52,60	13,40	< 0,005	< 0,01	< 0,01

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg⁻¹).

Os espectros de FTIR no intervalo de 400-4000 cm⁻¹ para a casca de *A. occidentale* L. (Figura 1) demonstram a existência de grupos funcionais aniônicos (carboxílico, hidroxilas e aminas) sobre a superfície do adsorvente.

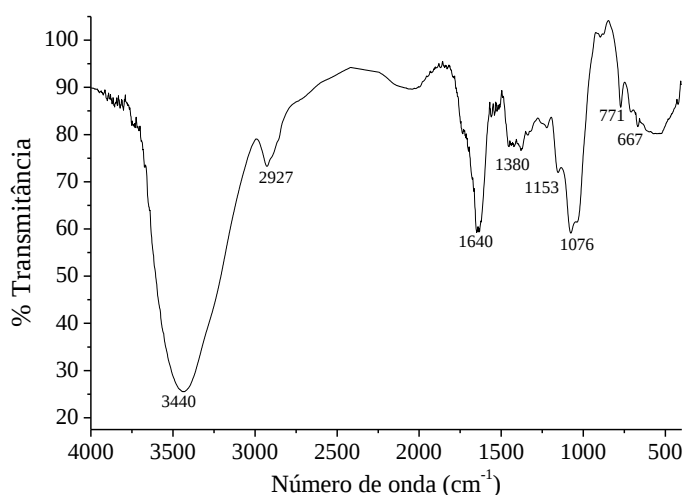


Figura 1. Espectros de infravermelho da casca de e *A. occidentale* L.

A banda larga e forte em 3400 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento vibracional da ligação O-H, sugerindo a presença de grupos hidroxilas (OH⁻) encontradas em celulose, lignina, e água, (TARLEY e ARRUDA, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; RUBIO et al., 2013a) ou grupos aminas (NH₂⁻) e amidas (MUNAGAPATI et al., 2010).

De acordo com Rodrigues et al., (2006) e Mazzeto et al., (2009), a presença destes polímeros provavelmente está relacionado ao aquecimento contínuo do óleo da casca da castanha de caju (LCC) residual no adsorvente, provocado no momento da extração por meio do sistema soxhlet, na qual promoveu as reações de polimerização. Esta polimerização também pode ser de reações provenientes do próprio grupamento hidroxila seguida de oligomerização, na qual também pode-se obter prolímeros (MAZZETO et al., 2009)

A banda em 2925 e 1380 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifático, este estiramento também foi encontrado na torta de *Crambe abyssinica* H. utilizada como adsorvente de Cd^{2+} (RUBIO et al., 2013a) e Cr^{3+} (RUBIO et al., 2013b)

Os grupos carboxílicos e amidas também podem estar presentes na casca da castanha de caju devido à banda em 1640 cm^{-1} atribuída ao alongamento vibracional de ligações C=O, (MONIER et al., 2010; HAN et al., 2010). De acordo com Garg et al., (2007) a banda 1076 cm^{-1} também sugere um estiramento C-O, relativo aos grupos aromáticos, devido ao grupo -OCH₃ na qual confirma a presença da estrutura de lignina na casca da castanha de caju.

A lignina esta presente em grandes quantidades nas paredes celulares das plantas terrestres e dos resíduos vegetais, trata-se de um polímero natural, considerado o principal agente aglutinante para os componentes de plantas fibrosas, compreendendo entre 16 a 33% da biomassa das plantas (GUO et al., 2008). É constituído por vários grupos funcionais como as hidroxilas, alifático, fenólico, carboxílicos etc, na qual, de acordo com Wu et al., (2008) todas estas propriedades conferem aos adsorventes naturais, potencial para utilização na remoção de metais de águas contaminadas, por adsorção, troca iônica ou complexação.

Segundo Barka et al., (2010), bandas com comprimento de onda menores de 800 cm^{-1} também podem ser atribuídas ao N contendo um bioligantes. Alongamento vibracional da ligação C-N também pode ser encontrada pela presença da banda 667 cm^{-1} (SALEM e AWWAD, 2011).

A MEV permite observar diretamente as microestruturas de diferentes adsorventes (GARG et al., 2007). A estrutura da casca da castanha de caju foi observada nas resoluções de 160, 5000 e 120000x (Figura 2), no qual a superfície do adsorvente mostrou possuir aspecto lamelar, esponjoso, estrutura irregular e heterogêneo e que, de acordo com Rubio et al., (2013a) favorece a adsorção de íons metálicos presentes na solução aquosa.

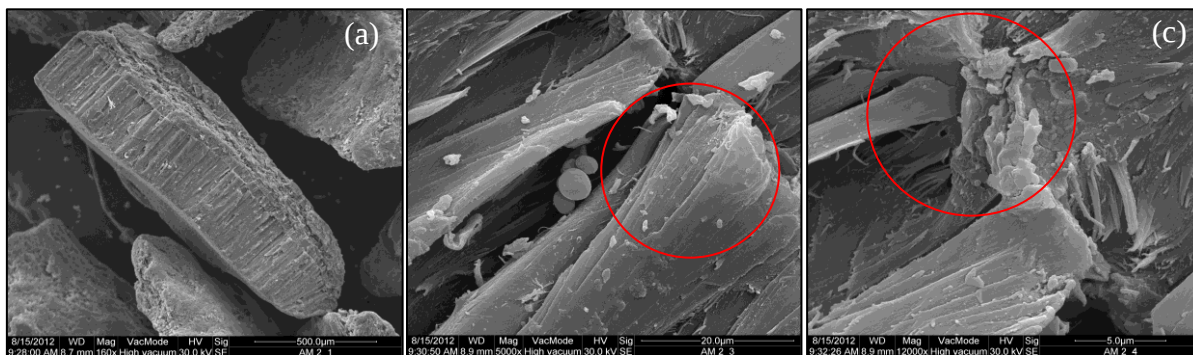


Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes.

A carga elétrica de uma superfície sólida depende do pH da solução, o ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH na qual uma superfície sólida possui carga nula, ou seja, quando possui a mesma quantidade de cátions e ânions. Os resultados obtidos pelos testes de pH_{PCZ} indicaram que o valor para a casca da castanha de caju está entre 3,69 e 4,01 (Figura 3). De acordo com Kumar e Porkodi (2007) e Araújo et al., (2013), quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo a adsorção de cátions metálicos como Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Caso o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente é eletropositiva, neste estado, os íons H^+ competem efetivamente com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície, ocasionando um decréscimo na adsorção.

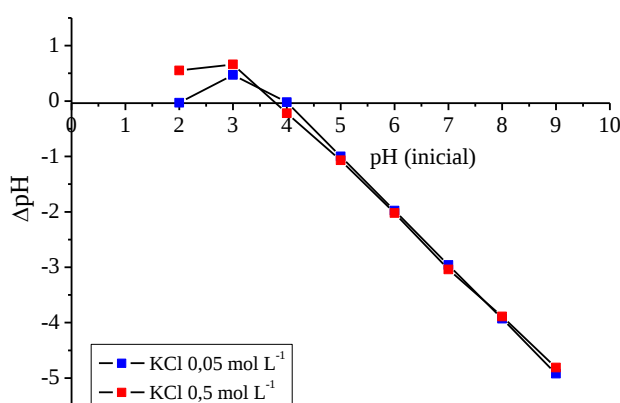


Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da torta de *A. occidentale* L.

Para os estudos de influência do pH na adsorção dos cátions metálicos, é conveniente que o pH da solução esteja em valores superiores ao pH_{PCZ} . Desta maneira as soluções para os teste de influência do pH foram ajustadas em valores de pH 4,0, 5,0 e 6,0, considerando ainda

que meios ácidos favorecem a adsorção de metais por formarem cátions solúveis (SUD et al., 2008).

3.2 Influência do pH da solução e massa do adsorvente

O pH e massa adsorvente são importantes parâmetros do processo de adsorção para avaliar a capacidade de remoção de um adsorvente (GARG et al., 2009; YADLA et al., 2012). Isto é em parte devido aos íons H^+ em si serem um forte adsorvato a competir com os sítios de adsorção, em parte, devido à especiação química dos íons metálicos que são influenciados pelo pH da solução. A adsorção de íons metálicos depende tanto da natureza da superfície do adsorvente e da forma iônica que os metais encontram-se na solução aquosa (MEMON et al., 2008).

De acordo com os resultados da Figura 4, dentro da faixa de pH estudado, o comportamento da adsorção foi semelhante para Cd^{2+} e Pb^{2+} , somente para o Cr^{3+} a %Remoção foi muito baixa em pH 6,0 comparada aos demais valores de pH. Geralmente em valores de pH acima 6,0, pode ocorrer a precipitação do Cr (III), tornando-o indisponível para a adsorção. Para que isso não ocorra em experimentos com adsorção de Cr (III), todos os testes devem ser conduzidos a valor de pH de no máximo 5,0 (YANG et al., 2013). Ercan e Aydin (2013) também observaram ocorrer precipitação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em $pH \geq 6,0$, entretanto neste experimento a adsorção mostrou-se semelhante entre os três valores de pH estudados.

Com o objetivo de verificar a influencia da casca da castanha de caju no pH final da solução, após cada testes de adsorção o pH era monitorado. De acordo com os resultados da Figura 4, o pH final da solução tende a se estabilizar logo em contato com a menor massa do adsorvente. Esses resultados mostram que o adsorvente contribui para manter a solução ácida, diminuindo a possibilidade de precipitação dos íons metálicos.

No caso do Pb, a espécie predominante até a faixa de pH 6,0 é Pb^{2+} sendo que em pH's mais altos à esses, o processo é comprometido devido a formação de espécies hidroxílicas de baixa solubilidade causando um decréscimo na quantidade adsorvida (PEHLIVAN et al., 2009; FENG et al. 2011).

Desta maneira o pH 5,0 foi considerado o ideal para os testes de adsorção, visto que este resultado confirma aqueles obtidos pela determinação do pH_{PCZ} , onde nesta condição o adsorvente comportou-se como uma espécie eletronegativa, favorecendo a adsorção de

cátions metálicos da solução, salientando-se que nestas condições a possibilidade de precipitação destes metais é baixa.

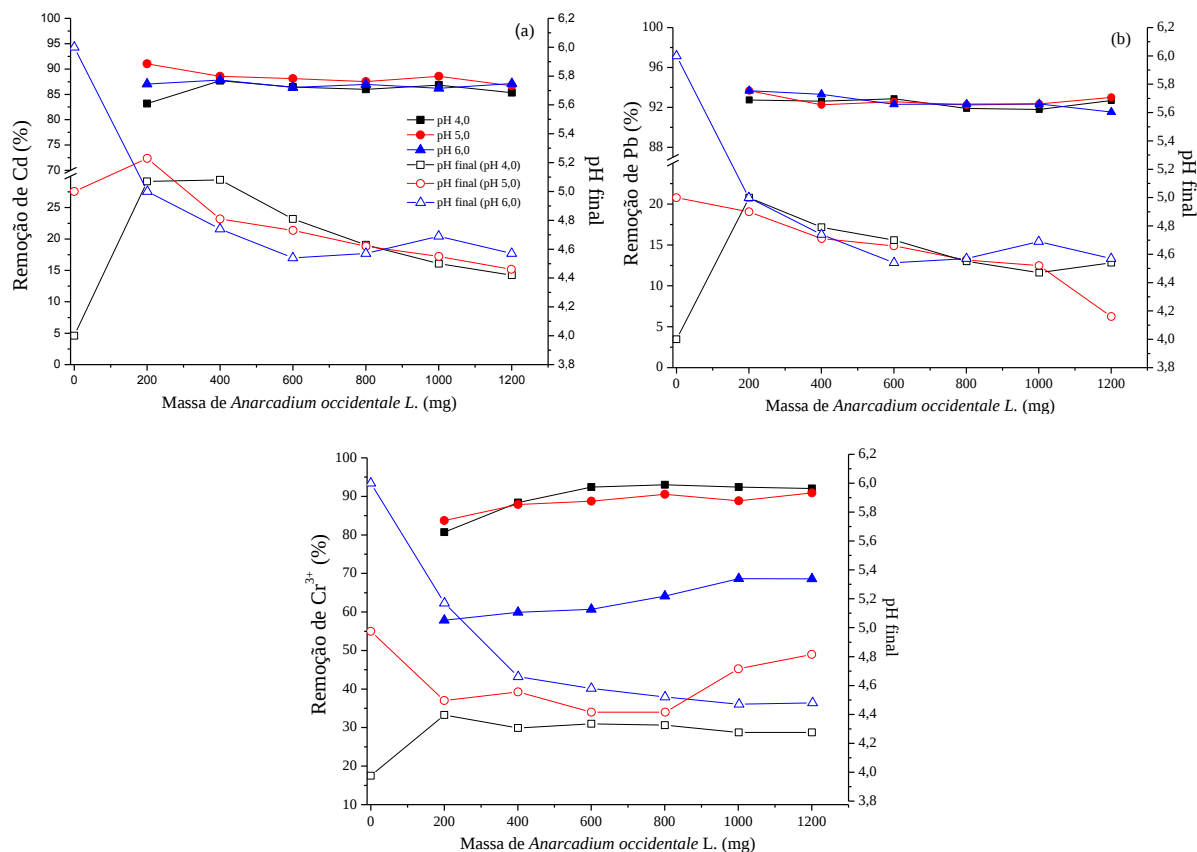


Figura 4. Efeito da massa do adsorvente, do pH da solução e no pH final da solução na remoção de Cd²⁺ (a), Pb²⁺ (b), Cr³⁺ (c).

De acordo com Kiran et al., (2013) o número de sítios ativos disponíveis depende da quantidade do adsorvente, então estudos para verificar a massa ideal de adsorção são fundamentais, pois segundo Meneghel et al., (2013) e Rubio et al., (2013) em certos casos pode ocorrer uma diminuição na quantidade adsorvida devido à formação de aglomerados, que iram reduzir a área de superfície total e, portanto, o número de sítios ativos disponíveis para o processo.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que 600 mg do adsorvente são suficientes para a remoção dos íons metálicos Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺, visto que valores de massa maiores que este apresentaram alterações insignificantes na concentração final dos metais. Neste caso, ao se estabelecer uma relação massa/volume, tem-se que 12 g L⁻¹ é a quantidade ideal de adsorvente para remoção destes metais.

3.3 Influência do tempo de contato

O tempo de contato é, inevitavelmente, um parâmetro fundamental para todos os fenômenos de transferência, tais como adsorção (CHOUDHURY et al., 2012). Portanto, é importante estudar o seu efeito na capacidade de retenção de íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , sobre a casca da castanha de caju como adsorvente.

Conforme a Figura 5 é evidente que a adsorção dos metais é rápida nos tempos de contato iniciais, aumentando lentamente em maiores tempos de contato até atingir o equilíbrio em 60 min, mostrando variações insignificantes nos tempos seguintes. De acordo com Senthilkumar et al., (2012) à medida que os sítios de adsorção na superfície do adsorvente se esgotam, a quantidade adsorvida de íons metálicos passa a ser controlado pela velocidade à qual o adsorvato é transportado do exterior para o interior dos sítios ativos das partículas do adsorvente.

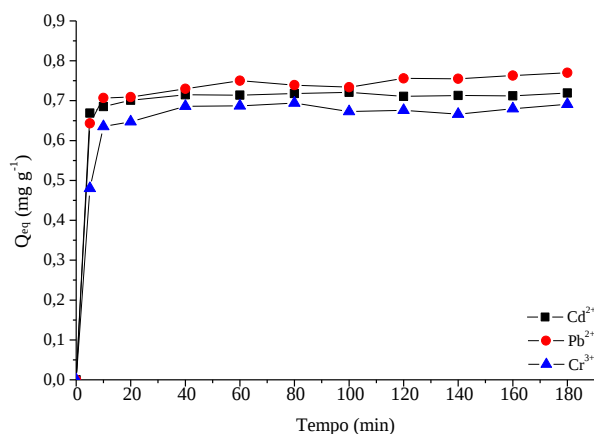


Figura 5. Efeito do tempo de contato do adsorvente na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} .

O momento em que a quantidade adsorvida passa a estar em equilíbrio pode ser considerado como o tempo de contato ideal para a adsorção de íons metálicos sobre a casca da castanha de caju. Neste caso 60 min foi considerado o tempo ideal de adsorção, na qual também foram realizados os estudos de equilíbrio. Vale salientar que tempos maiores que este podem ser inviáveis em se tratando de remoção de metais em larga escala.

3.4 Avaliação do mecanismo cinético de adsorção

O estudo do mecanismo cinético de adsorção visa obter uma idéia sobre a rapidez de transferência de íons metálicos da solução aquosa para fase sólida, bem como o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre estas fases (BOŽIĆ et al., 2013). Desta maneira a

cinética que controla o processo de adsorção foi avaliada conforme os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula (Tabela 2).

Para a interpretação dos dados obtidos, segundo Febrianto et al., (2009) além dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) mostrarem o melhor ajuste, é necessário que os valores calculados de Q_{eq} estejam próximos aos valores experimentais ($Q_{eq(exp.)}$) (Tabela 2).

Conforme os valores dos coeficientes de determinação (R^2), o modelo de pseudoprimeira ordem não se ajustou aos dados experimentais, inclusive os valores de $Q_{eq(exp.)}$ e o $Q_{eq(calc.)}$ não se aproximaram entre si. Diferente do modelo de pseudossegunda, na qual obteve $R^2 = 0,999$ para os íons metálicos e valores de $Q_{eq(exp.)}$ e $Q_{eq(calc.)}$ muito próximos. Estes resultados sugerem que o comportamento cinético de adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} segue o modelo de pseudossegunda, sugerindo a ocorrência de quimiossorção como o fator limitante do processo, na qual envolve compartilhamento de forças de valência ou troca elétrons entre os metais e o adsorvente (FENG et al., 2011).

Tabela 2: Parâmetros cinéticos dos modelos de obtidos no estudo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($Q_{eq(exp.)}$)

	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem			Elovich		
	K_1 (min^{-1})	$Q_{eq(cal.)}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	$Q_{eq(cal.)}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	A ($mg\ g^{-1}\ h^{-1}$)	B ($g\ mg^{-1}$)	R^2
Cd^{2+}	-0,0109	0,0233	0,4062	4,8991	0,7166	0,9990	0,6590	0,0121	0,7760
Pb^{2+}	-0,0144	0,0855	0,8157	0,6810	0,7690	0,9990	0,6198	0,0283	0,8676
Cr^{3+}	-0,0118	0,0551	0,3200	1,5167	0,6856	0,9990	0,4962	0,0403	0,5800

Difusão intrapartícula									
----- K_{id} -----			----- C_i -----			----- R^2 -----			$Q_{eq(exp.)}$ ($mg\ g^{-1}$)
(g $mg^{-1}\ min^{-1/2}$)			(mg g^{-1})						
Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	
Cd^{2+}	0,0112	0,0031	0,0028	0,6474	0,6895	0,6790	0,9452	0,9989	0,4617
Pb^{2+}	0,0276	0,0080	0,0093	0,5954	0,6773	0,6457	0,3676	0,6273	0,8313
Cr^{3+}	0,0427	0,0029	0,0045	0,4395	0,6671	0,6244	0,5465	0,5666	0,2498

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de pseudossegunda ordem; A : constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial; B : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção; R^2 : coeficiente de determinação; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris tem sido frequentemente utilizado para determinar a etapa limitante do processo de adsorção. De acordo com Boparai et al., (2011) a etapa limitante é determinada pela interceptação linear de Q_{eq} em função de $t^{1/2}$ passando pela origem, resultando em valores de $C_i = 0$. Entretanto os resultados deste estudo

mostram os valores de $C_i \neq 0$ (Tabela 2) sugerindo que o modelo de difusão intrapartícula não é etapa limitante deste processo, podendo este estar sendo controlado tanto por uma adsorção em superfície quanto pela difusão intrapartícula (GUNDOGDU et al., 2009; BOPARAI et al., 2011). Segundo Kavitha e Namasiavayan (2007) e Boparai et al., (2011), o valor da intercepção C_i está relacionado com a espessura da camada limite, quanto maiores são essas intercepções maior será a amplitude da difusão de superfície na etapa limitante do processo.

Na Figura 6 estão ilustradas as linearizações dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula obtidos a partir dos testes de tempo para os íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Em caso de Q_{eq} em função $t^{1/2}$ ser multilinear, há indícios de que o processo de adsorção é regulado por duas ou mais etapas. Dada a multilinearidade (Figura 6d e Tabela 2), referente a adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju, pode se sugerir que para o Cd^{2+} houve duas etapas no processo, representadas respectivamente pela Reta A ($R^2 = 0,9452$) e Reta B ($R^2 = 0,9989$) (WU et al., 2009; BOPARAI et al., 2011).

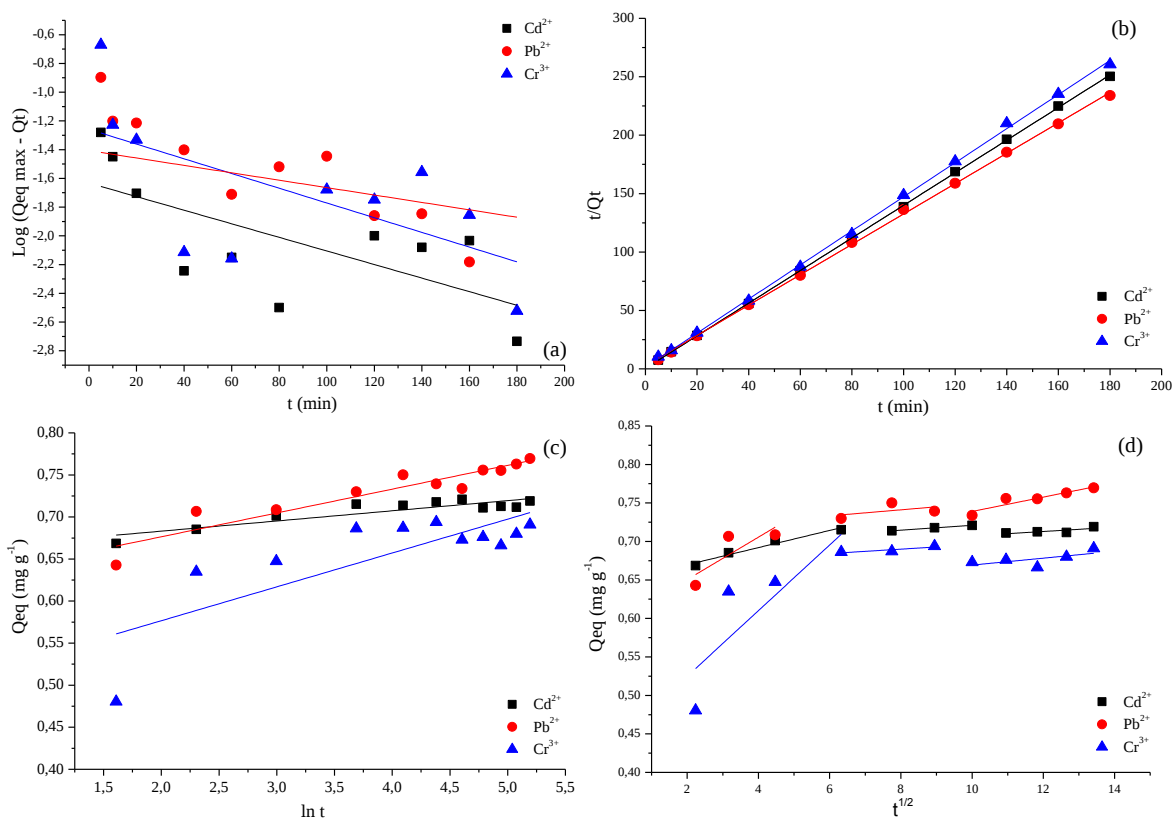


Figura 6. Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} pela casca de *A. occidentale* L.

A primeira etapa representa a adsorção na superfície externa da camada limítrofe, onde ocorre a transferência do volume externo para a superfície do adsorvente e o Cd^{2+} é rapidamente adsorvido ($K_{\text{id}} = 0,0112 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$). A segunda etapa corresponde ao estágio de adsorção gradual por difusão do íon Cd^{2+} para os sítios mais internos do adsorvente, porém com velocidade de adsorção menor que a primeira fase ($K_{\text{id}} = 0,0031 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) (KUMAR & PORKODI, 2007; CARVALHO et al., 2010, BOPARAI et al., 2011).

3.5 Influência da concentração inicial do adsorvato

A partir dos dados obtidos para a cinética de adsorção, foi possível avaliar a remoção dos cátions Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sob a influência de suas respectivas concentrações em solução e observar a eficiência dos adsorventes, casca da castanha de caju (CCC) e do carvão ativado (CA), após o equilíbrio do processo (Figura 7). Segundo Fahmi e Abu (2004), com este estudo espera-se verificar um aumento da taxa de transferência dos íons metálicos sobre o adsorvente conforme o aumento da concentração inicial destes metais

O comportamento da remoção dos íons metálicos foi influenciado pelas concentrações iniciais na solução. De acordo com a Figura 7, a porcentagem de remoção dos metais da solução diminui com o aumento da concentração inicial, mesmo em condição constante de pH 5,0 e massa de 12 g L^{-1} , exceto para o Pb^{2+} sobre o carvão ativado, na qual não houve alteração do comportamento dentro da faixa de concentração estudada (5 a 200 mg L^{-1}).

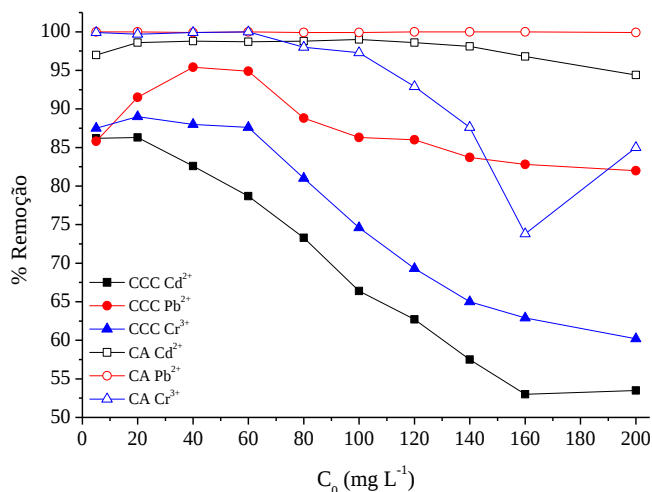


Figura 7. Efeito da concentração inicial dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; massa de adsorvente: 12 g L^{-1} ; pH: 5,0; tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25°C).

Resultados parecidos foram observados por Bhattacharya et al., (2006) ao estudar a adsorção de Zn^{2+} utilizando diferentes adsorventes. Segundo o autor este comportamento envolve a razão íon metálico/adsorvente, quando esta razão for baixa, a adsorção envolverá maiores sítios de energia. Conforme esta razão aumenta, os maiores sítios de energia são saturados e então começa a adsorção nos menores sítios de energia, resultando num decréscimo da eficiência de adsorção (BHATTACHARYA et al., 2006).

A casca da castanha de caju como adsorvente dos cátions metálicos em baixas concentrações mostrou alta % de remoção, assim como para o carvão ativado com relação aos íons Cd^{2+} e Cr^{3+} (Figura 7). O Pb^{2+} sobre o carvão ativado foi o metal que mostrou maior eficiência, na qual a % de remoção chegou até teores inferiores ao limite de quantificação (LQ = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$) do método utilizado (FAAS).

A fim de verificar se a CCC possui a capacidade de remover os metais da solução aquosa e se a concentração remanescente destes estão na dentro dos valores permitidos pela legislação brasileira, as concentrações dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} na solução aquosa após a remoção pela CCC foram comparadas com valores estabelecidos pelas resoluções do CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011 e pela portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2005; BRASIL 2011a; BRASIL 2011b).

A menor concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} remanescente na solução, alcançada na remoção pela CCC foi respectivamente 0,69, 0,71 e $0,625 \text{ mg L}^{-1}$ sendo que estes valores encontram-se acima dos valores permitidos pelas legislações já citadas, exceto para o Cr, na qual apresentou concentração dentro da permitida pela Resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011a). É importante ressaltar que a solução aquosa fortificada com os metais somente recebeu o tratamento pela CCC uma vez, porém pode-se considerar que se fossem aplicados sucessivos processos de adsorção utilizando este bioadsorvente, a mesma solução poderia estar dentro do padrão de potabilidade estabelecidos por estas resoluções e portaria.

Entretanto, de maneira geral, a casca da castanha de caju comparada ao carvão ativado não mostrou ser tão eficiente, porém vale ressaltar que trata-se de um adsorvente natural, sem necessidade de tratamento prévio, obtido de resíduo gerado pela agroindústria, e assim de baixo custo e alta disponibilidade, diferente do carvão ativado, que é um material resultado de modificações físico-químicas e de alto custo de obtenção, o que justifica a sua alta eficiência na remoção dos cátions metálicos.

3.6 Isotermas de adsorção

Em geral, as isotermas de adsorção são curvas de valor inestimável que descrevem o fenômeno que regula a retenção ou mobilidade de íons provenientes de fluidos, em uma fase sólida. Este processo necessita de condição de temperatura e pH constantes, e de um tempo de contanto suficiente para que a concentração do adsorvato no fluido esteja em equilíbrio dinâmico na interface com o sólido/adsorvente (GHIACI et al., 2004; FOO e HAMEED, 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011), sendo importante para a compreensão do processo de adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca da castanha de caju e pelo carvão ativado (Figura 8).

De acordo com o comportamento das isotermas de adsorção, elas podem ser classificadas em classes e subgrupos conforme proposto por Giles et al. (1960). Desta maneira, as isotermas dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca da castanha de caju, Cd^{2+} e Cr^{3+} pelo carvão ativado (Figura 8) foram classificadas dentro da classe “L” pois o seu comportamento sugere à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (Giles et al., 1960).

Segundo Montanher et al., (2005) as formas convexas de isotermas de adsorção são as mais favoráveis, elas demonstram uma tendência ao equilíbrio, sugerindo ocorrer a saturação dos sítios ativos no adsorvente, conforme a teoria da adsorção em monocamadas proposta por Langmuir, na qual permite obter uma capacidade máxima de adsorção.

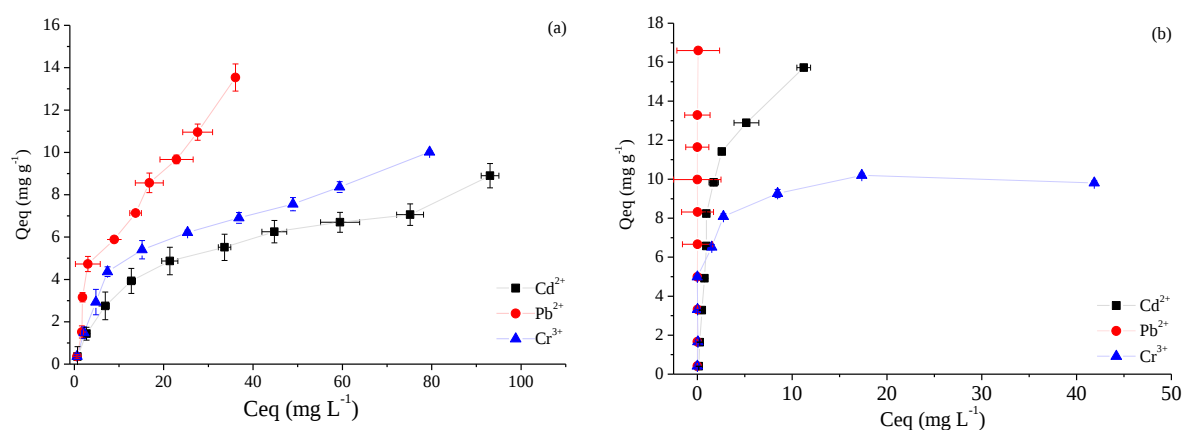


Figura 8. Isotermas de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju (a) e o carvão ativado (b) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; massa de adsorvente: 12 g L^{-1} ; pH: 5,0; tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C).

Dentre as isotermas da classe “L”, o Cr^{3+} adsorvido pelo carvão ativado (Figura 8b) apresentou comportamento específico do subgrupo “2”, indicando ocorrer a saturação da superfície em que o íons Cr^{3+} tem maior preferência pela superfície do adsorvente do que

pelas moléculas já adsorvidas. Já os demais íons desta classe (Figura 8) pertencem ao subgrupo “1” indicando ocorrer uma lenta saturação da superfície do adsorvente (Giles et al., 1960).

A isoterma do Pb^{2+} sobre o carvão ativado (Figura 8b) mostrou um comportamento diferenciado, não podendo ser enquadrada em nenhuma classificação proposta por Giles et al., (1960). Tal fato pode ser explicado pelo Pb^{2+} apresentar alta % de remoção pelo carvão ativado, chegando 100% de remoção em alguns pontos, na qual sua concentração foi $< \text{LQ}$ do método utilizado (FAAS).

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Tabela 3) foram linearizados a partir dos dados obtidos do equilíbrio das isotermas de adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca da castanha de caju e carvão ativado (Figura 9).

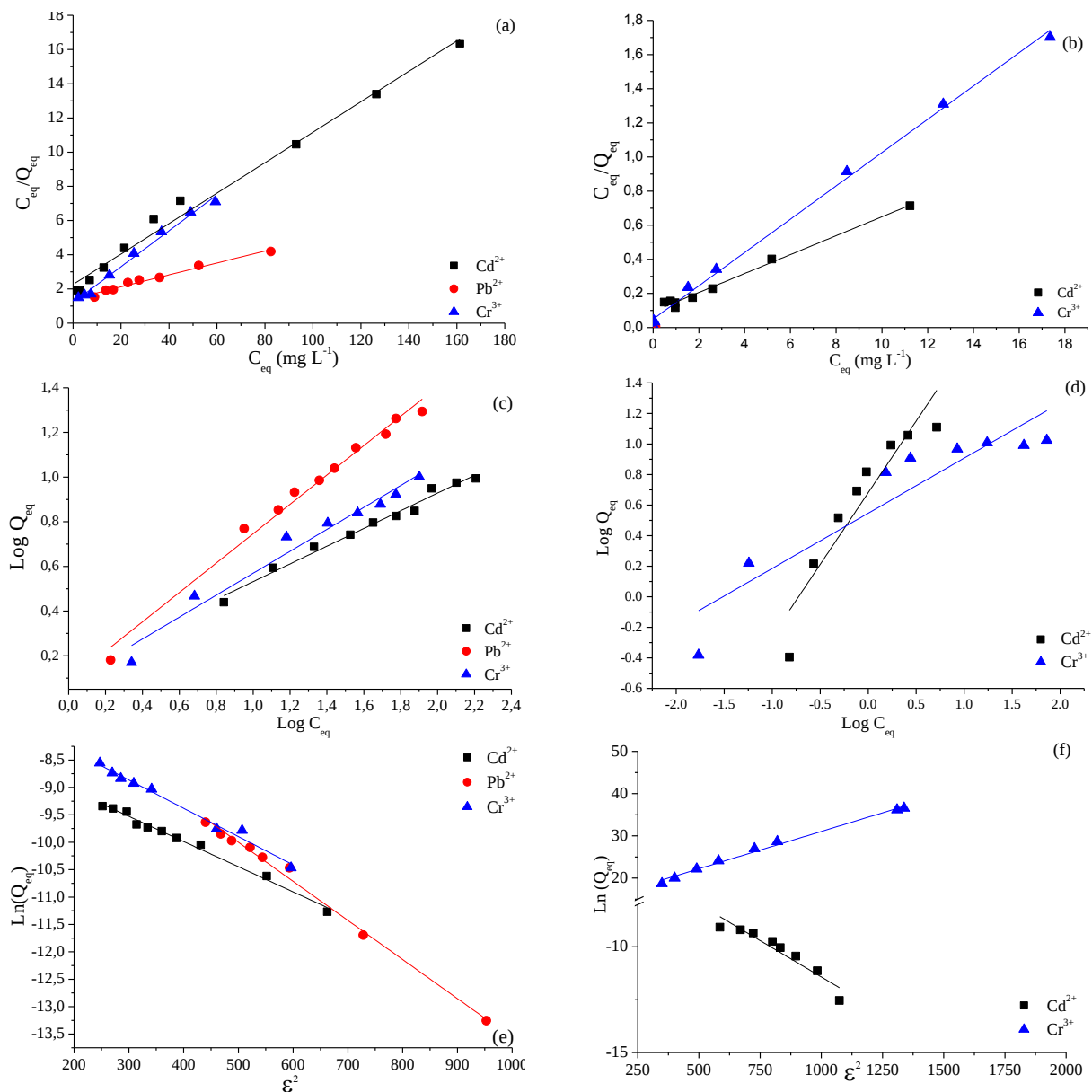


Figura 9. Linearizações por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a casca da castanha de caju (CCC) (a, c e e) e carvão ativado (CA) (b, d e f) na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e D-R utilizados para descrever a adsorção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca da castanha de caju (CCC) mostraram ser satisfatórios, como pode-se observar pelos valores de R^2 (Tabela 3), sugerindo que neste processo existem mais de um tipo de sítio de adsorção interação, resultando na ocorrência de adsorção em tanto mono e como em multicamadas (GONÇALVES Jr. et al., 2012).

Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados ao processo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA)

Constantes de Langmuir					Constantes de Freundlich			Parâmetros de D-R			
	Q_m (mg g ⁻¹)	b ou K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	Qd (mol g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R^2	
CCC	Cd ²⁺	11,233	0,201	0,024	0,989	1,365	2,520	0,982	2,89 e ⁻³	10,435	0,989
	Pb ²⁺	28,653	0,050	0,093	0,975	1,226	1,520	0,985	1,41 e ⁻²	8,513	0,992
	Cr ³⁺	8,4211	0,217	0,023	0,989	1,197	2,036	0,963	6,66 e ⁻³	9,834	0,985
CA	Cd ²⁺	18,038	5,27 e ⁻³	0,487	0,989	5,275	1,707	0,865	1,06 e ⁻²	8,518	0,891
	Cr ³⁺	9,933	3,20 e ⁻³	0,609	0,999	4,028	2,256	0,902	2,15 e ⁻⁴	15,076	0,967

Q_m : capacidade máxima de adsorção; b ou K_L : constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f : relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido; Q_d : capacidade máxima de adsorção; E : energia média de sorção.

Com relação ao carvão ativado (CA), poucos foram os resultados satisfatórios, sendo que o íon Cd^{2+} somente se ajustou por Langmuir e o Cr^{3+} por Langmuir e Dubinin-Radushkevich, para estes íons fica evidente a ocorrência de adsorção em monocamadas. Já o Pb^{2+} não foi possível obter linearização devido à alta adsorção pelo CA. Os bons ajustes encontrados para a CCC são em virtude das condições ótimas (pH, massa de adsorvente e tempo de contato) adotadas para os teste realizados neste estudo. Ao contrário do CA, na qual os testes foram realizados nas mesmas condições da CCC, que por ventura podem não ser o ideal para o CA, e assim ter resultado num mau ajuste.

O parâmetro R_L de Langmuir tem sido amplamente utilizado para determinar se o processo adsorção é favorável, considerando favoráveis aqueles processos que apresentarem valores entre $0 < R_L < 1$ (SUN et al., 2013), como é observado neste estudo (Tabela 3).

Segundo Febrianto et al., (2009) dentro do modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção (Q_m) supostamente coincidirá com a saturação de um número fixo de sítios ativos da superfície do adsorvente. De acordo com o mesmo autor, certas biomassas são afetadas por vários fatores, como o número de sítios no material bioissorvente, a acessibilidade dos sítios, o estado químico dos sítios (disponibilidade) e da afinidade entre o sítio e o metal (força de ligação), assim como podem estar associadas aos grupos funcionais presentes na superfície.

A Q_m da CCC apresentou resultados satisfatórios para os metais, mesmo com valores inferiores ao CA para Cd^{2+} e Cr^{3+} . O destaque está para o Pb^{2+} na qual a Q_m da CCC foi superior ao dos demais íons ($Q_{m\text{ CCC}} = 28,653$), entretanto esses valores superestimam aqueles encontrando pelas isotermas (Figura 8a). A elevada adsorção do Pb^{2+} sobre a CCC pode estar relacionada com a forte afinidade que este possui com os grupos carboxílicos presentes no

adsorvente (KRISHNAMI et al., 2008). Esses resultados corroboram com os valores de % de remoção encontrados na Figura 7, pelos estudos de influência da concentração inicial, na qual em concentrações mais baixas houve alta % de Remoção, indicando a alta Q_m da CCC constata na Tabela 3.

O parâmetro b ou K_L de Langmuir é uma constante que expressa a força de interação entre o adsorvente e o adsorvato, importante para estudos de adsorção. De acordo com a Tabela 3, os baixos valores de b demonstram baixa energia de ligação, ou seja, baixa afinidade/seletividade da interação metal-ligante, sugerindo a possibilidade de haver alta % de dessorção dos íons para a solução.

Dentro dos parâmetros de Freundlich, o parâmetro n indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente, que está inteiramente relacionado com a heterogeneidade do sólido. Na Tabela 3, pode-se observar que em todos os casos, os valores de n foram superiores a 1. Quando os valores de $n > 1$ há um forte indício da presença de sítios altamente energéticos e quanto maior for esta diferença entre n e 1, maior será a distribuição desta energia de ligação na superfície do adsorvente, estes valores também podem sugerir a ocorrência de adsorção cooperativa, na qual envolvem fortes interações entre as moléculas do próprio adsorvato (SODRÉ et al., 2001; KHEZAMI e CAPART et al., 2005).

É interessante notar, que a aplicação das isothermas de Langmuir e Freundlich neste estudo, conforme também observado por Namasivayam e Sureshkumar, (2008) e Abd El-Latif e Elkady, (2010), mostraram que tanto a adsorção em monocamada quanto a distribuição energética heterogênea dos sítios ativos sobre a superfície dos adsorventes é possível, principalmente para a CCC, na qual ambos os modelos tiveram melhor ajuste na adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Entretanto, as isothermas de Langmuir e Freundlich possuem uma peculiaridade, os parâmetros obtidos pelos seus modelos são insuficientes para explicar as características físicas e químicas da adsorção. Por isto que neste estudo aplicou-se o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), que é muito utilizado para descrever as isothermas de adsorção de sistemas com íons individuais. Esta isoterma é aplicada aos dados de equilíbrio obtidos a partir de estudos empíricos para a remoção de íons, e permite determinar se a natureza do processo de adsorção é física ou química (ABD EL-LATIF e ELKADY, 2010).

Dentro dos parâmetros de D-R, a energia média de sorção (E) fornece importantes informações sobre o mecanismo de adsorção. Esta energia livre está envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Caso o valor de E

$> 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, há o predomínio de adsorção química no sistema, entretanto se $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ a natureza do processo é físico (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Desta maneira, com base nos resultados da Tabela 3, pode se afirmar que houve a predominância de adsorção química dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a CCC e CA, pois os valores de E , em todos os casos, foram superiores a 8 kJ mol^{-1} .

A Tabela 4 comparar os valores de Q_m obtidos pela CCC com outros estudos de bioissorventes para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Pode se observar na Tabela 4, que para o íons estudadas a Q_m da CCC só não foi maior que a do bioissorvente *C. abyssinica* para o Cd, Casca da Mandioca para o Pb, e palha de aveia para o Cr.

Tabela 4 Comparação entre diferentes valores de capacidade máxima de adsorção (Q_m) de Langmuir para bioissorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Metal	Bioissorvente	$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Referencia
Cd	Casca de castanha de caju	11,233	Este estudo
	Pinus elioti	6,301	Strey, et al., 2013
	<i>M. oleifera</i>	7,864	Meneghel, et al., 2013a
	<i>C. abyssinica</i>	19,342	Rubio, et al., 2013a
Pb	Casca de castanha de caju	28,653	Este estudo
	Casca + bagaço de Mandioca	24,810	Schwantes, et al., 2013
	Bagaço de mandioca	25,160	Schwantes, et al., 2013
	Casca de Mandioca	29,260	Schwantes, et al., 2013
Cr	Casca de castanha do caju	8,4211	Este estudo
	Farelo de arroz	0,130	Oliveira et al., 2005
	<i>M. oleifera</i>	3,191	Meneghel, et al., 2013b
	<i>C. abyssinica</i>	6,807	Rubio, et al., 2013b
	Palha de sorgo	9,350	Garcia-Reyes e Rangel-Mendez, 2010
	Palha de aveia	12,100	Garcia-Reyes e Rangel-Mendez, 2010

Na Figura 10, podem-se observar os espectros de infravermelho da casca da castanha de caju após a adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

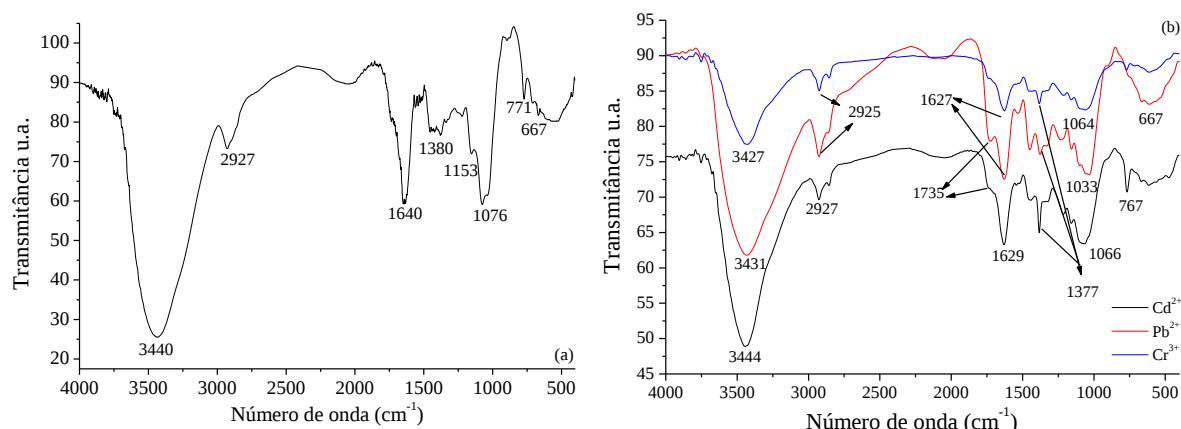


Figura 10. Espectros de infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca de *A. occidentale* L.

De acordo com a Figura 10, não houve modificação nos espectros de infravermelho após a adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , somente ocorreu um decréscimo na intensidade das vibrações devido ao processo de adsorção, sugerindo que estes estão adsorvidos nos grupos funcionais como hidroxilas, alifático, fenólico, carboxílicos que são constituintes da lignina, discutidos anteriormente (Figura 1) (ARGUN e DURSUN, 2008, DING et al., 2012).

3.7 Termodinâmica de adsorção

A fim de compreender melhor o efeito da temperatura no processo adsorptivo dos íons metálicos pelo adsorvente e analisar a natureza que rege este processo, foram analisados alguns parâmetros termodinâmicos para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} (Tabela 5).

Dentre os parâmetros termodinâmicos, o valor de ΔG é o principal responsável para indicar a espontaneidade do sistema. Na Tabela 5, pode-se observar os valores negativos de ΔG para o Cd^{2+} nas temperaturas mais baixas (15 e 25°C), indicando que nestas condições o processo de adsorção é espontâneo e favorável (SENTHILKUMAR et al., 2012) entretanto, com o aumento da temperatura a espontaneidade do sistema diminui. Para os íons Pb^{2+} e Cr^{3+} os valores são positivos, porém pode-se observar que o sistema tende a ser espontâneo com a diminuição e o aumento da temperatura respectivamente.

No caso de valores de entalpia (ΔH) positivo o sistema é endotérmico (WAN NGAH e FATINATHAN 2010), como observado para os íons Pb^{2+} e Cr^{3+} . Já os valores negativos de ΔH para o Cd^{2+} mostram que processo para este metal foi exotérmico (Tabela 5). Os resultados da Tabela 5 ainda demonstram valores de ΔH menores que 40 kJ mol^{-1} , possível

fiosorção, porém o processo de adsorção pode ser coordenado diretamente por alguns grupos funcionais via formação de complexos de esfera intera no processo de adsorção (McBRIDE, 1989; DOS SANTOS et al., 2010).

Tabela 5: Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju

Íon	Temperatura (°C)	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq} (mg g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	R^2
Cd^{2+}	15	3,848	-0,328			
	25	3,837	-0,067			
	35	3,810	0,195	-7,847	-26,107	0,992
	45	3,790	0,456			
	55	3,760	0,717			
Pb^{2+}	15	3,072	3,439			
	25	3,110	3,530			
	35	3,080	3,622	0,794	-9,182	1,000
	45	3,182	3,714			
	55	3,088	3,806			
Cr^{3+}	15	2,185	5,693			
	25	1,852	5,621			
	35	1,775	5,549	7,763	7,188	0,976
	45	2,528	5,477			
	55	3,061	5,405			

Q_{eq} : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente; ΔG : variação da energia livre de Gibbs; ΔH : variação da entalpia; ΔS : variação da entropia.

De acordo com os valores positivos de entropia (ΔS) para o íon Cr^{3+} (Tabela 5) sugerem um aumento na desordem da interface sólido-solução, indicando um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução, o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons metálicos (RAO e KHAN 2009), diferente pra os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} na qual a aleatoriedade do sistema é baixo para estes metais.

3.8 Dessorção

A recuperação e regeneração do material adsorvente são aspectos importantes para estudos envolvendo tratamento de água, pois tem o objetivo de testar a reversibilidade do processo de adsorção. Este processo, chamado dessorção, se da pelo aumento da força iônica de H^+ na solução, que irão deslocar para os cátions metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) adsorvidos

na superfície do material adsorvente por troca iônica para a solução (MIMURA et al., 2010; SENTHILKUMAR, et al., 2012; CHOUNDHURY et al., 2012).

Do total adsorvido pela CCC, os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} tiveram boa taxa de dessorção (Tabela 5). O Cd^{2+} obteve uma dessorção média para a CCC próxima a encontrada pelo CA e o Pb^{2+} apresentou resultados muito superiores a aqueles encontrados para o CA, podendo considerar que a CCC possui alto potencial de reutilização para os adsorvatos Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Tabela 6: Porcentagens médias de adsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca da castanha de caju (CCC) e pelo carvão ativado (CA)

Adsorvente	----- % Adsorção -----			----- % Dessorção -----		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
CCC	70,01	87,91	76,51	89,10	96,22	6,37
CA	97,88	99,98	93,41	92,75	46,69	13,41

Os dados obtidos para as isotermas de Cr^{3+} (Tabela 5), indicam uma alta taxa de adsorção (CCC: 73,71; CA: 93,41%), porém apresentou baixa capacidade de dessorção para os adsorventes. (CCC: 6,37%; CA: 13,41%). Desta maneira, estes resultados não podem ser considerados satisfatórios para uma possível reutilização deste adsorvente em outros processos de adsorção.

Vários estudos têm encontrado resultados parecidos para a dessorção de Cr^{3+} que evidenciam a forte ligação entre o Cr^{3+} e outros adsorventes naturais provenientes da agroindústria. Meneghel et al., (2013b) utilizando a torta de *Moringa oleifera* L. e CA como adsorvente encontraram uma % de Dessorção de 16,4% e 4,3% respectivamente. Rubio et al., (2013b) utilizando a torta de *Crambe abyssinica* H. e CA como adsorvente encontraram uma % de Dessorção de 6,1% e 4,7%.

Nestes casos há a possibilidade utilizar HCl em concentrações maiores que as utilizados neste estudo (HCl 0,1 mol L^{-1}), ou ainda, novas soluções regenerantes como o HNO_3 ou H_2SO_4 (WITEK-KROWIAK et al., 2013; MENEGHEL et al., 2013b). Alguns autores têm sugerido a incineração do material adsorvente para a incorporação na composição de concretos, tijolos e cerâmica, a fim de reduzir os custos e aumentar o rendimento destes produtos, porém estes processos podem emitir gases tóxicos no meio ambiente (BEZERRA, et al., 2011; MENEGHEL et al., 2013b).

De acordo com Lima e Rossignolo (2010), há uma possível potencialidade de usar cinzas de materiais de origem agroindustrial como composto de materiais cimentícios, pela grande quantidade de sílica que podem ser encontrada em materiais de origem orgânica.

Devido a estas considerações que estes mesmos autores realizaram um estudo para verificar se as cinzas da casca da castanha de caju (CCCC) podem ser utilizadas para esta finalidade. Entretanto os resultados encontrados não foram satisfatórios, devido aos altos teores de metais como Cd, Pb e Cr encontrados no material, que segundo eles está relacionada com a aplicação de agrotóxicos e fertilizantes, da contaminação do solo ou resultado da deposição atmosférica. Estes elementos podem restringir o uso das CCCC em materiais cimentícios por retardar, no caso do Cd e Pb, ou acelerar, no caso do Cr, o início e o fim da coesão diminuindo a resistência do produto.

Desta maneira torna-se necessário encontrar uma nova forma eficiente e economicamente viável de dispor adequadamente os adsorventes que contenham os metais após o processo de adsorção (MENEGHEL et al., 2013b).

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos para este estudo, pode-se concluir que as condições ótimas para o processo de adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre a casca da castanha de caju foram de pH 5,0, 600 mg do adsorvente e tempo de equilíbrio de 60 min.

De acordo com os valores obtidos pelo modelo de pseudossegunda ordem e pelo valor de energia média de sorção (E) de Dubinin-Radushkevich, o processo mostrou predominância de quimiossorção.

Os estudos de isothermas de adsorção demonstraram bons ajustes lineares para todos os modelos matemáticos estudados (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich). Demonstraram a ocorrência de adsorção tanto em mono quanto em multicamadas. Dentre os metais estudados o Pb^{2+} , devido a sua alta afinidade aos grupos carboxílicos, foi o que obteve maior adsorção, seguida de Cr^{3+} e Cd^{2+} respectivamente.

A porcentagem de dessorção após a adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} demonstrou a possibilidade de reutilização do material adsorvente. No entanto, a baixa dessorção de Cr^{3+} demonstrou que baixo potencial de reutilização deste material para novos processos adsorptivos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-LATIF, M. M.; ELKADY M. F. Equilibrium isotherms for harmful ions sorption using nano zirconium vanadate ion exchanger. **Desalination and Water Treatment**, v. 255, n.1-3, p.21-43, mai. 2010.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, ago. 2011.

AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.

ARAÚJO, A. L. P.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. S., GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, n. 2, p. 325-332, Apr.-June, 2013.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 1, p. 2516-2527, 2008.

BARKA, N.; OUZAOUT, K.; ABDENNOURI, M.; EL MAKHFOUK, M.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y., NOUNAH, A. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011.

BHATTACHARYA A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 43-51, out. 2006.

BOPARAI, H. B.; JOSEPH, M.; O’CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, n. 1-5, p.458-465, fev. 2011.

BOŽIĆ, D.; GORGIEVSKI, M.; STANKOVIĆ, V.; ŠTRBAC, N.; ŠERBULA, S.; PETROVIĆ, N. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust- Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. **Ecological Engineering**. v. 58, n. 1 p.202-206, set. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, Brasília, DF, 2005, 23p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, Brasília, DF, 2011a, 8p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.194, Brasília, DF, 2011b, 33p.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.2, p.358-363, jan. 2010.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p.945-953, mai. 2012.

CHOUDHURY, T. R.; PATHAN, K. M.; AMIN, M; N.; ALI, A.; QURAISHI, S. B.; MUSTAFA, A. I. Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. **Journal of Environmental Science and Water Resources**. v. 1, n. 6, p. 144 - 150, jul. 2012

DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L.; YANG, X. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v.114, n. 1 p. 20-25, 2012.

DOS SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v.62, n.2, p.457 – 465, 2010.

ERCAN, Ö.; AYDIN, A. Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 865-872, mai. 2013.

FAHMI A.; ABU, A-R. Sorption of Lead Ions from Simulated Industrial Wastewater onto Jordanian Low-grade Phosphate. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 2, p. 165-179, 2004.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statitics** (FAOSTATS) 2013. <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx> (acessado em 15 de agosto de 2013).

FEBRIANTO, J.; KOSASHIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, mar. 2009.

FENG, N.; GUO, X; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n.1, p. 49 – 54, 2011.

FOO, K. Y.; HAMEED B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p.2-10, 2010.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agrowaste materials. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8099–8108, 2010.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUDA, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140,p. 60–68, 2007.

GARG, U. K.; KAUR, M.P.; SUD D.; GARG, V.K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. **Desalination and Water Treatment**, v. 249, p. 475–479, 2009.

GHIACI, M. ABBASPUR, A.; KIA, R.; SEYEDEYN-AZAD, F. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 3, p.217-229, dec. 2004.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES Jr., A. C., SELZLEIN, C. NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichorniacrassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, vol.31 n.1, p.103-108, 2009.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; FÁVERE, V., T.; GOMES, G. D. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum Technology**, v.34, n.1, p.79-87, 2012.

GONÇALVES, Jr., A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013a.

GONÇALVES, Jr., A. C.; RUBIO, F.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; DRAGUNSKI, D. C.; STREY, L.; The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 3, p.306-311, 2013b.

GONÇALVES, M; GUERREIRO M. C.; MARIA; M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA E. I. P.; DALLAGO, R. M. Production of charcoal from mate waste to remove organic contaminants from aqueous solution. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, set./out. 2007.

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.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardou Material**. v. 151, n. 1; p. 134-142, fev. 2008.

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.

HO, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HSU, T-C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 995–1000, 2009.

IBRAHIM, N. M. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1-3, p.377–385, 2010.

IRIAS, L. J. M.; GLEBER, L., PALHARES, J. C. P.; ROSA, M. F.; RODRIGUES, G. S. Avaliação de impacto ambiental de inovação tecnológica agropecuária – aplicação do sistema Ambitec. **Agricultura em São Paulo**, São Paulo, v. 51, n. 1, p. 23-39, jun. 2004.

IUPAC. **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives** – Determination of oil content (extraction method), 1998.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, **Bioresource Technology**. v. 98, n. 1, p.14–21, jan. 2007.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 223-231, aug. 2005.

KIRAN, B. M.; SRIKANTASWAMY, S.; PALLAVI, H. V.; MANOJ, V.; TASNEEM, T. A Study on utilization of Groundnut Shell as biosorbant for Heavy metals removal. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 2, n. 1, p.173-186, fev. 2013.

KRISHNAMI, K. K.; MENG, X.; CHRISTODOULATOS, B.; BODDUM V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, n. 3, p.1222-1234, mai. 2008.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 214–226, 2007.

LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A.; Estudos das características químicas e físicas da cinza da casca da castanha de caju para uso em materiais cimentícios, **Acta Scientiarum Technology**. v. 32, n. 4, p. 383-389, 2010.

MAZZETO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.732-741, 2009.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v. 10, p.1-47, 1989.

MEMON, J. R.; MENON, S. Q.; BHANGER, M. I.; MEMON, G. Z.; EL-TURKI, A. ALLEN, G. C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 66, n. 2, p.260-265. oct. 2008.

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES Jr., 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, p.1104-1110, 2013b.

MENHEGEL, A. P.; GONÇALVES, Jr. A. C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D. C.; LINDINO, C. A.; STREY, L. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 224, p. 1383-1396, 2013a.

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+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONIER, M. NAWAR, N.; ADBEL-LATIF, D. A. Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg(II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Material**, v. 184, n. 1-3, p.118-125, dec. 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v.117, p. 207-211, 2005.

MUNAGAPATI, V.S.; YARRAMUTHI V.; NADAVALA S. K. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* Bark Powder: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p.357-365, 2010

NACKE, H.;GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; STREY, L.; LAUFER, A. Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed.Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 367-372.

NAMASIVAYAM, C.; SURESHKUMAR, M. V. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p.2218-2225, mai. 2008.

OLIVEIRA, E. A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, v.40, n. 11, p. 3485-3490, 2005.

ÖZACAR, M. SENGİL, I. A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p.32-42, set. 2008.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; CETIN, S.; BHANGER, M. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1203–1208, ago. 2009.

PENG, J-F.; SONG, Y-H.; PENG, Y.; C. X-Y.; QIU, G-L. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v, 161, n. 2-3 p.633-640, jan. 2009.

PINHO, L. X. PINHO; AFONSO, M. R. A.; CARIOCA, J. O. B.; COSTA, J. M. C., RAMOS, A. M. The use of cashew apple residue as source of fiber in low fat hamburgers. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n.4, p. 941-945. 2011.

PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, S. F. M. MACEDO, G. R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.

RAMOS, J. E. T.; DUARTE, T. C.; RODRIGUES, A. K. O.; SILVA Jr, I. J.; CAVALCANTE Jr. C. L.; AZEVEDO, D. C. S. On the production of glucose and fructose syrups from cashew apple juice derivatives. **Journal of Food Engineering**, v. 102, n. ,p.355-360. 2011.

RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.332, n.1, p.121–128, 2009.

RODRIGUES, F. H. A.; FEITOSA, J. P. A.; RICARDO, N. M. P. S. FRANÇA, F. C. F.; CARIOCA, J. O. B. Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1,4-polyisoprene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 2, mar./abr. 2006.

RUBIO, F.; GONÇALVES JR., A.C.; STREY, L.; MENEGHEL, A.P.; COELHO, G.F.; NACKE, H. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p.25-40, 2013b.

RUBIO, F.; GONÇALVES Jr.; A. C.; MENEGHEL, A. P.; TARLEY, C. R. T.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**. v. 68, n.1, p.227-233, 2013a.

SALEM, N. M.; AWWAD, A. M. Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. **Journal of Saudi Chemical Society**, p.1-8, 2011.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SENTHILKUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; ABHINAYA, R. V.; DINESH KIRUPHA, S.; VINDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design of zinc (II) ions onto Cashew Nut shell. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 90, n. p. 973-982, aug. 2012.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

STREY, L.; GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D. C. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 433-436.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. **Bioresource Technology**, v.99, p.6017-6027, 2008.

SUN, C.-J.; SUN, L.-Z.; SUN, X.-X.; Graphical Evaluation of the Favorability of Adsorption Processes by Using Conditional Langmuir Constant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14251–14260, 2013.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.4, p.958-969, 2010.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

WITEK-KROWIAK, A. Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: biosorption and desorption studies. **European Journal of Wood and Wood Products**. v. 71, p.227-236, 2013.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v.265, n.1-3, p.126–134, 2011.

WU, F. C.; TSENG R.L.; JUANG R. S.; Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, v. 153, n. 1, p.1–8, 2009.

WU, Y.; ZHANG, S.; GUO, X.; HUANG, H. Adsorption of chromium (III) on lignin. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 16, p.7709-7715, nov. 2008.

YADLA, S. V.; SRIDEVIL, V.; LAKSHMI, M. V. V. C.; A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**. v. 2, n. 3, p. 1585-1593, mai./jul. 2012.

YANG, Z.; XIONG, S.; WANG, B.; LI, Q.; YANG, W. Cr (III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar. **Journal of Central South University of Technology**. v. 20, n. 5, p. 1319-1325, mai. 2013.

CAPÍTULO III – ARTIGO II – CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Cu (II) e Zn (II) EM CASCA DA CASTANHA DE CAJU

RESUMO

Este trabalho avaliou a remoção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} de águas contaminadas utilizando a casca da castanha de caju (CCC), *Anarcadium occidentale* L., como biossorvente. O adsorvente foi caracterizado quanto a sua composição química, presença de grupos funcionais, por espectroscopia de infravermelho (IR), micromorfológica, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Foram realizados testes de para verificar a influência pH, massa de adsorvente, tempo de contato. A avaliação da cinética foi realizada utilizando os modelos matemáticos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Também foram avaliadas a influência da concentração inicial e temperatura, a dessorção e a comparação da CCC com carvão ativado (CA). Pela MEV foi observado que a CCC apresentou aspecto lamelar, esponjoso, estrutura irregular e heterogênea, e pelo IR pode se a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. O pH_{PCZ} da CCC está entre 3,69 e 4,01. Nos estudos de influência as condições ótimas de adsorção do íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , foram pH da solução 4,0 e 5,0 respectivamente; massa da CCC: 8 g L⁻¹ e tempo de contato de 60 min. O Cu^{2+} para a CCC se ajustou pelos modelos de pseudossegunda ordem, Langmuir sugerindo quimiossorção e adsorção em monocamadas. O Zn^{2+} se ajustou aos modelos de pseudossegunda ordem, D-R, Langmuir e Freundlich sugerindo adsorção química e em mono e multicamadas. O biossorvente obteve menor eficiência de adsorção que o CA, porém a eficiência de dessorção foi muito maior sugerindo a possibilidade de reutilização do biossorvente para remoção desses íons de águas contaminadas, conferindo a CCC potencial para agregar valor a cadeia produtiva do caju na remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de águas contaminadas.

Palavras-chave: Biossorventes, biossorção, isotermas, metais, remediação.

ABSTRACT

This study evaluate the removal of ions Cu^{2+} and Zn^{2+} of contaminated waters using the cashew nut's shell (CNS), *Anarcadium occidentale* L., like biosorbent. The adsorbent was characterized as its chemical composition, presence of functional groups, by infrared spectroscopy (IR), micromorphology, by electronical microscopy scan (MEV) and point of zero change (pH_{PCZ}). Were performed tests for verify the pH influence, adsorbent mass, contact time. The kinetic evaluation was carried out using mathematics models of pseudo first, pseudo second orders, Elovich and intraparticle diffusion, and adsorption isotherms by mathematics models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevi (D – R). Also was evaluated the influence of initial concentration and temperature, the desorption and the comparison of CNS with activated carbon (AC). Was observed by MEV that the CNS showed aspect lamella, spongy, irregular structure and heterogeneous, and by IR may be the presence hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, in both analyzes confer to adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH_{PCZ} of CNS is between 3,69 and 4,01. In studies of influence optimal conditions of adsorption of ions Cu^{2+} and Zn^{2+} , were pH of solution 4,0 e 5,0 respectively; mass of the CNS: 8g L^{-1} and contact time of 60 min. The Cu^{2+} for the CNS adjusted itself for models of pseudo second order, Langmuir suggesting chemisorptions. The Zn^{2+} adjusted itself for models by pseudo second order, D-R, Langmuir e Freundlich, suggesting chemical adsorption and in mono and multilayers. The biosorbent had lower efficiency of adsorption then AC, however the efficiency of desorption was much greater suggesting the possibility of reuse of biosorbent for removal of this ions of contaminated water, conferring CNS potential for add value to the production chain of cashew on removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} by contaminated waters.

Keywords: Bioadsorbents, biosorption, isothermas, metals, remediation.

1 INTRODUÇÃO

No ambiente aquático uma grande variedade de produtos químicos inorgânicos e orgânicos tóxicos são despejados como resíduos industriais. Dentre os poluentes inorgânicos, os metais causam um dos mais importantes problemas ambientais atuais, eles são provenientes da fabricação de produtos químicos, pintura e revestimento, mineração, metalurgia extrativa, nuclear, combustível, fertilizantes, pesticidas e outras indústrias (WANG e CHEN, 2009; GIRALDO e MORENO-PIRAJAN, 2013).

Dentre os metais o cobre (Cu) é um elemento persistente, que não se decompõe facilmente no meio ambiente e em níveis elevados é tóxico. Pode acumular-se na cadeia alimentar sendo perigoso para a saúde humana. Seus sintomas quando em excesso são vômitos, diarreia, câibras no estômago e náuseas, causando efeitos crônicos no fígado e rins (TUMIN et al., 2008).

Em comparação com vários outros íons metálicos com propriedades químicas semelhantes, o zinco (Zn) é relativamente inofensivo, porém está na lista de poluentes prioritários propostos pela Agência de Proteção Ambiental (EPA), pois pode originar casos de intoxicações graves aos seres humanos quando exposto em altas doses, além de que a suplementação de Zn de alta dosagem interfere na absorção de Cu. Desta maneira muitos dos seus efeitos tóxicos são devido à deficiência de Cu. Os principais sintomas de intoxicação por Zn são: desidratação, desequilíbrio eletrolítico, dor de estômago, náuseas, tonturas e falta de coordenação nos músculos (JAIN et al., 2004; PLUM et al., 2010).

Várias técnicas e processos de tratamento têm sido utilizados para remoção de poluentes de águas contaminadas, dentre eles o processo de adsorção é um dos métodos mais populares, eficazes e econômicos ainda mais quando utiliza-se adsorventes naturais para a purificação de águas (ZAO et al., 2011).

Uma das fontes de adsorventes naturais são os setores agroindustriais e de alimentos, pois produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente, por representarem, muitas vezes, perda de biomassa e nutrientes de alto valor (PINTO et al., 2006). Sendo que neste caso, esses resíduos podem ser reaproveitados.

Segundo Moreira et al., (2013) uma cultura promissora e que se encontra em expansão é a do caju (*Anarcadium occidentale* L.), devido principalmente ao seu potencial para agregar valores significativos advindo de seus subprodutos. O cajueiro é uma árvore nativa da

América Tropical, produtora de castanhas comestíveis e succulentos pedúnculos (pseudofrutos) amplamente consumidos pela população de diversos países (OLIVEIRA, 2008; LEITÃO et al., 2013). Após processamento da castanha de caju, a casca da castanha de caju (CCC) é gerada como resíduo, que após a extração do seu óleo é disposta inadequadamente no solo.

Desta maneira, o presente estudo objetiva avaliar a casca da castanha de caju como adsorvente na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} de águas contaminadas, podendo este material agregar valor para cadeia produtiva da cultura do caju.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção do material adsorvente

Após a coleta das castanhas de caju, realizada no município de Curionópolis no estado do Pará em janeiro de 2012, o material foi transportado para o Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, campus de Marechal Cândido Rondon, onde a pesquisa foi realizada.

As cascas da castanha de caju (*A. occidentale* L.) foram separadas das amêndoas, que foram trituradas em liquidificador industrial e secas em estufa a 60 °C durante 36 h. Em seguida, extraiu-se o líquido da casca da castanha de caju (LCC) por meio de sistema tipo Soxhlet com n-hexano (C_6H_{14} , Nuclear) (IUPAC, 1998), obtendo-se assim a biomassa da CCC, a qual foi novamente seca em estufa a 60 °C durante 24 h para total evaporação do n-hexano, solvente utilizado na extração do óleo.

Nenhum tratamento prévio foi empregado no adsorvente para os experimentos, exceto a padronização das partículas após a secagem, entre as peneiras de 14 a 65 mesh (Bertel) obtendo partículas entre 0,212 mm a 1,18 mm.

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

O material adsorvente foi caracterizado quanto a sua composição química do material, determinada por meio de digestão 5 g do material adsorvente utilizando 6 mL de ácido nitroperclórico (2:1) (AOAC, 2005), seguida da determinação dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb e Cr por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS).

A fim de determinar os principais grupos funcionais presentes na estrutura do adsorvente, foram determinados os espectros em infravermelho por espectroscopia em um aparelho Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

Também foi realizada a caracterização da morfologia superficial do adsorvente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. Primeiramente, em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada as amostras foram depositadas e posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) que se refere ao pH na qual a presença de cátions e ânions na superfície do adsorvente se equivalem, conferindo carga nula ao mesmo, por fim foi realizada. Para tanto foram adicionados de 500 mg do bioadsorvente em 50 mL de solução aquosa de KCl a 0,05 e 0,5 mol L^{-1} em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções padronizadas de HCl e NaOH (0,1 mol L^{-1}). Após 24 h de agitação (200 rpm) os valores finais de pH foram obtidos, segundo Mimura et al., (2010) resultam em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final (ΔpH), onde o pH_{PCZ} é atribuído ao valor em que o ΔpH assume valor igual a zero.

2.3 Determinação das condições ideais do processo de adsorção

As soluções monoelementares contendo os íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} neste trabalho foram preparadas a partir de sais de nitrato de cobre [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$], nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$]. No final de cada teste de adsorção, todas as concentrações dos metais foram determinadas por FAAS.

Alguns testes foram realizados a fim verificar as condições ideais de adsorção, pois considera-se que fatores como quantidade de adsorvente, pH da solução, tempo de contato e temperatura influenciam na remoção de metais pelo processo de adsorção em meio aquoso. Para os testes de massa, foram utilizadas quantidades crescentes do material adsorvente (0 a 1200 mg) em três condições de pH (4,0, 5,0 e 6,0), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH padronizadas (0,1 mol L^{-1}). Assim, em erlenmeyers de 125 mL, foram adicionadas as massas utilizadas juntamente com volumes fixos de 50 mL de cada solução aquosa contaminada com 10 mg L^{-1} dos metais. Em seguida os erlenmeyers foram agitados durante 90 min sob temperatura e agitação constantes (25 °C e 200 rpm) em banho maria Dubnoff

termostatizado. Logo após, as amostra foram filtradas em papel quantitativo para determinação das concentrações finais dos metais por FAAS.

A partir dos valores obtidos para a concentração final, foi calculada a quantidade adsorvida (Equação 1).

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

onde: Q é a quantidade de íons adsorvidos por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 corresponde à concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1}), C_f é a concentração do íon em solução (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

A porcentagem de remoção dos íons metálicos foi calculada conforme a Equação 2:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

no qual: $\%R$ é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente, C_f é a concentração final do íon (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1}).

A fim de determinar o tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL a 400 mg do adsorvente, e 50 mL das respectivas soluções monoelementares fortificadas com 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} e Zn^{2+} , em pH 4,0 e pH 5,0 respectivamente. Em seguida as amostras foram retiradas em intervalos de tempo (5 a 180 min) e filtradas em papel quantitativo para determinação da concentração final dos metais por FAAS.

O mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foi avaliado por meio dos parâmetros dos modelos lineares de pseudoprimeira ordem (Lagergren), pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (HO e McKay (1999); IBRAHIM et al., 2010; HAN et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.4 Obtenção das isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram adicionados 400 mg do adsorvente em erlenmeyers de 125 mL juntamente com 50 mL da solução monoelementar contendo os íons metálicos Cu^{2+} (pH 4,0) ou Zn^{2+} (pH 5,0) em concentrações crescentes de 5 a 200 mg L^{-1} .

Em seguida os erlenmeyers foram agitados a 200 rpm em banho-maria termostatzado a 25 °C durante 60 min. Após a agitação as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo para determinação da concentração do íon metálico em solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama FAAS. Sendo a quantidade adsorvida no equilíbrio de íons metálicos pelo adsorvente (Q_{eq}) calculada conforme a Equação 1.

Com os resultados obtidos, foram realizadas as linearizações das isotermas de adsorção dos metais sobre a casca da castanha de caju pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich.

2.5 Influência da temperatura

Testes para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados com o objetivo de avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo. Para tanto 400 mg do material foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL mais 50 mL da solução contendo 50 mg L⁻¹ de Zn²⁺ ou Cu²⁺, ajustadas em pH 5,0 e 4,0, respectivamente. Após, as amostras foram agitadas a 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55°C). Com os resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) (SARI et al., 2007).

2.6 Dessorção

Após as isotermas de adsorção, o adsorvente foi separado da solução por filtragem em papel filtro quantitativo, sendo em seguida lavado em água ultrapura e desidratado em estufa a 60 °C por 24 h. A massa do adsorvente obtida após a secagem foi colocada em contato com 50 mL de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) durante 60 min com temperatura e agitação constantes, sendo as amostras novamente filtradas para determinação das concentrações finais dos metais.

A porcentagem de dessorção foi calculada por meio da Equação 3:

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde, $C_{eq(des)}$ (mg L⁻¹) e $C_{eq(ads)}$ (mg L⁻¹) são as concentrações dessorvida pelo adsorvente e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

2.7 Comparação com adsorvente comercial

Também foi realizada a comparação com carvão ativado P.A. (Synth), adsorvente comercial amplamente utilizado na remoção de poluentes (GONÇALVES et al., 2007), utilizando as mesmas condições dos testes de isothermas de adsorção e dessorção para a casca da castanha de caju.

O material comercial carvão ativado utilizado foi o Carvão Ativado em Pó, P.A., Synth, que apresenta granulometria menor que 325 mesh.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do adsorvente

De acordo com a Tabela 1, no que se refere à composição de metais, pode se notar que foram detectados teores de Cu e Zn e demais macro e micronutrientes no adsorvente, a presença destes metais já era esperada, pois são elementos essenciais para as plantas por que possuem importantes funções no seu metabolismo.

Tabela 1: Composição mineral da casca da castanha de caju

K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
----- g kg ⁻¹ -----			----- mg kg ⁻¹ -----						
7,65	9,23	1,67	6,73	19,30	52,60	13,40	< 0,005	< 0,01	< 0,01

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

A Figura 1 demonstra os espectros de FTIR no intervalo de 400-4000 cm⁻¹ para a casca de *A. occidentale* L, pode-se observar a presença de grupos funcionais carboxílico, hidroxilas e aminas no adsorvente.

A banda em 1640 cm⁻¹ atribuída ao alongamento vibracional de ligações C-O, referente aos grupos carboxílicos e amidas na casca da castanha de caju devido a presença de fenóis, ou estar relacionada com as ligações de C=C ou C=N na região aromática (MONIER et al., 2010; HAN et al., 2010). A banda em 1076 cm⁻¹ também sugere um estiramento C-O, relativo aos grupos aromáticos, devido ao grupo -OCH₃ na qual confirma a presença da estrutura de lignina na casca da castanha de caju (GARG et al., 2007).

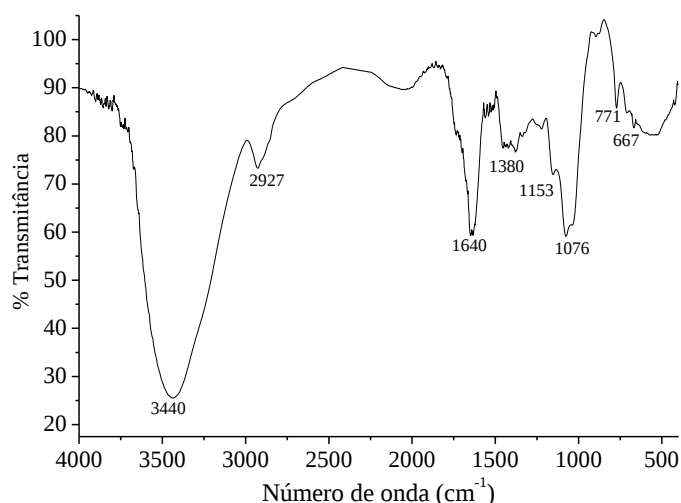


Figura 1. Espectros de infravermelho da casca de e *A. occidentale* L.

A lignina esta presente em grandes quantidades nas paredes celulares das plantas terrestres e dos resíduos vegetais, trata-se de um polímero natural, considerado o principal agente aglutinante para os componentes de plantas fibrosas, compreendendo entre 16 a 33% da biomassa das plantas (GUO et al., 2008). É constituído por vários grupos funcionais como as hidroxilas, alifático, fenólico, carboxílicos etc, na qual, de acordo com Wu et al., (2008) todas estas propriedades conferem aos adsorventes naturais, potencial para utilização na remoção de metais de águas contaminadas, por adsorção, troca iônica ou complexação.

As bandas em 2925 e 1380 cm^{-1} referem-se às ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifático, este estiramento também foi encontrado na torta de *Crambe abyssinica* H. utilizada como adsorvente Cd^{2+} e Cr^{3+} (RUBIO et al., 2013a e 2013b)

De acordo com Tarley e Arruda, (2004); Gonçalves Jr. et al., (2010); Rubio et al., (2013a) a banda larga e forte em 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional da ligação O-H, sugerindo a presença de grupos hidroxilas (OH^-) encontradas em celulose, lignina, e água, ou ainda segundo Munagapati et al., (2010) aos grupos aminas (NH_2^-) e amidas.

A presença destes polímeros provavelmente está relacionado ao aquecimento contínuo do líquido da casca da castanha de caju (LCC) residual no adsorvente, provocado no momento da extração por meio do sistema soxhlet, na qual promoveu as reações de polimerização (RODRIGUES et al., 2006; MAZZETO et al., 2009). Segundo Mazzeto et al., (2009) esta polimerização também pode ser de reações provenientes do próprio grupamento hidroxila seguida de oligomerização, na qual também pode-se obter prolímeros.

As bandas com comprimento de onda menores de 800 cm^{-1} também podem ser atribuídas ao N contendo um bioligantes (BARKA et al., 2010). Alongamento vibracional da ligação C-N também pode ser encontrada pela presença da banda 667 cm^{-1} (SALEM e AWWAD, 2011).

As microestruturas da casca da castanha de caju foram observadas por MEV nas resoluções de 160, 5000 e 120000x (Figura 2), no qual a superfície do adsorvente mostrou possuir aspecto lamelar, esponjoso, estrutura irregular e heterogêneo e que, de acordo com Rubio et al., (2013a) favorece a adsorção de íons metálicos presentes na solução aquosa.

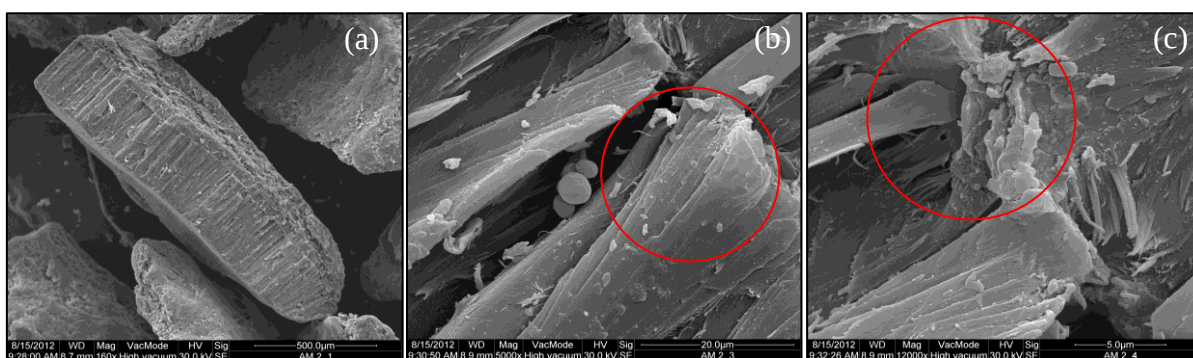


Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes.

Os resultados obtidos pelos testes de pH_{PCZ} indicaram que o valor para a casca da castanha de caju está entre 3,69 e 4,01 (Figura 3). Quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo a adsorção de cátions metálicos como Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Caso o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente é eletropositiva, neste estado, os íons H^+ competem efetivamente com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície, ocasionando um decréscimo na adsorção (KUMAR e PORKODI 2007; ARAÚJO et al., 2013).

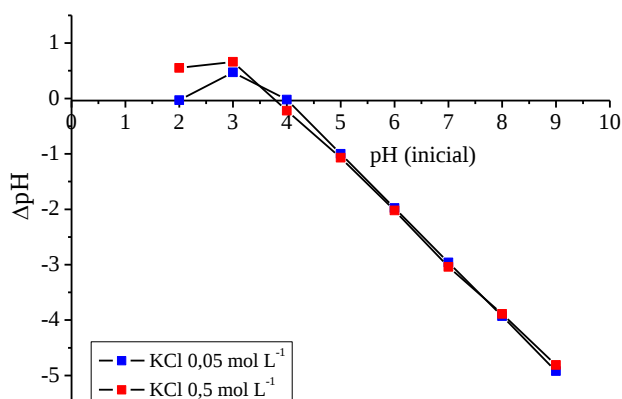


Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da torta de *A. occidentale* L.

Em testes de influência do pH na adsorção de íons como Cu^{2+} e Zn^{2+} , é importante que o pH da solução esteja acima do pH_{PCZ} . Assim as soluções foram ajustadas em valores de pH 4,0, 5,0 e 6,0, ainda que segundo Sud et al., (2008) os meios ácidos formam cátions solúveis que favorecem a adsorção de metais.

3.2 Influência do pH da solução e massa do adsorvente

O pH da solução pode influenciar no processo de adsorção por diversos fatores: nas cargas dos sítios ativos do adsorvente, interferindo na interface sólido solução; na concentração de H^+ na solução que competem com os sítios de adsorção e na solubilidade dos íons metálicos pois o pH influencia a sua especiação química (MEMON et al., 2008; FÁVERE et al., 2010; YADLA et al., 2012).

De acordo com a Figura 4, entre os pH's estudados, o pH 4,0 para o íon Cu^{2+} apresentou superioridade na % remoção que os demais valores de pH's. Enquanto para o Zn^{2+} as maiores % remoção foram encontradas em pH 6,0, com pouca diferença entre os demais pH's.

SenthilKumar et al., (2011) e SenthilKumar et al., (2012) também estudaram o comportamento da adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} respectivamente, na casca da castanha de caju (*A. occidentale*). Os autores constataram que a remoção dos íons aumenta com o aumento do pH da solução de 2,0 a 5,0, sendo que a máxima eficiência foi obtida em pH próximo de 5,0, sendo que acima deste valor a eficiência diminui ($\text{pH} > 5,0$), devido à formação de complexos hidrolisados.

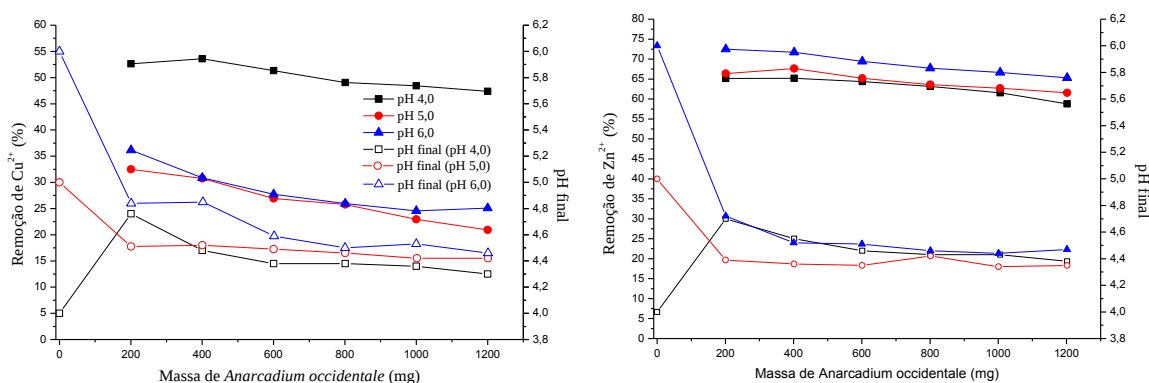


Figura 4. Efeito da massa do adsorvente, do pH da solução e no pH final da solução na remoção de Cu^{2+} (a) e Zn^{2+} (b).

Em condições de pH mais elevados, há uma tendência de ocorrer precipitação dos íons metálicos, tornando-se indisponíveis para a adsorção. Bennour, (2012) observou que a precipitação de Cu^{2+} em soluções com hidróxidos ocorreu na faixa de pH 5,95. Segundo Özer et al., (2004) a espécie dominante de cobre no intervalo de pH de 3,0 a 5,0 é Cu^{2+} e CuOH^+ , acima de pH 6,3 ocorre Cu em forma insolúvel como $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O Zn^{2+} , segundo Araújo et al., (2013) na faixa de pH de 1,0 a 5,0 possui uma alta solubilidade na forma de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sendo o íon Zn^{2+} a principal espécie na solução, já na faixa de pH 5,0 a 9,0 a solubilidade do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ diminui.

Desta maneira pode-se considerar que o pH ideal para o Cu^{2+} foi 4,0 e para o Zn^{2+} pH 5,0, confirmando os resultados obtidos pelo teste de pH_{PCZ} , sendo nesta faixa de pH na superfície do adsorvente encontra-se a predominância de cargas negativas que irão favorecer a adsorção dos íons (MIMURA et al., 2010).

Após cada teste, o pH final da solução foi monitorado, a fim de verificar se houve a influência da casca da castanha de caju na solução. Pode-se observar na Figura 4, que o pH final tende a se estabilizar numa faixa entre 4,2 e 4,8 dependendo da massa do adsorvente. Esses resultados mostram que o adsorvente contribui para manter a solução ácida, diminuindo a possibilidade de precipitação dos íons metálicos.

A quantidade do adsorvente influencia no número de sítios ativos disponíveis, assim testes que visam verificar a massa ideal para adsorção são fundamentais (KIRAN et al., 2013). Geralmente a tendência é que com o aumento da massa do adsorvente, também ocorrerá um aumento de sítios ativos, porém de acordo com a Figura 4, para ambos os íons, a maior eficiência de remoção foi obtida utilizando-se até 400 mg do adsorvente, sendo que em quantidades de massa superiores a % remoção diminui. Isto pode ter ocorrido devido à formação de aglomerados, reduzindo a área superficial e o número de sítios ativos disponíveis do adsorvente (MONTANHER et al., 2005, KUMAR e PORKODI, 2007, RUBIO et al., 2013b).

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que 400 mg do adsorvente é suficiente a remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} , ou estabelecendo uma relação massa/volume, tem-se que 8 g L^{-1} é a quantidade ideal de adsorvente para remoção destes metais.

Comparando com os resultados obtidos por SenthilKumar et al., (2011) e SenthilKumar et al., (2012), ao estudar o efeito da massa da casca da castanha de caju (*A. occidentale*) na adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} , os autores encontraram que a eficiência máxima

ocorreu na dose de 3 g L^{-1} , acima deste valor a eficiência manteve-se constante até 6 g L^{-1} , valor correspondente a quantidade máxima de massa que o autor utilizou. Estes dados se aproximam dos encontrados neste estudo, pois não houve variação entre a quantidade de 4 g L^{-1} (200 mg) e 8 g L^{-1} (400 mg) do adsorvente.

3.3 Influência do tempo de contato

Na Figura 5 pode-se observar o efeito do tempo de contato do adsorvente na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} .

De acordo com a Figura 5, a velocidade de transferência dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} da solução para a superfície do adsorvente ocorre rapidamente logo nos primeiros minutos, e atinge o equilíbrio logo aos 20 min, mostrando que um aumento adicional de tempo de contato possui efeito insignificante sobre quantidade adsorvida (Q_{eq}) dos íons. Este fenômeno ocorre, pois à medida que os sítios de adsorção na superfície do adsorvente se esgotam, a quantidade adsorvida de íons metálicos passa a ser controlado pela velocidade à qual o adsorvato é transportado do exterior para o interior dos sítios ativos das partículas da casca da castanha de caju (ARAVIND et al., 2013).

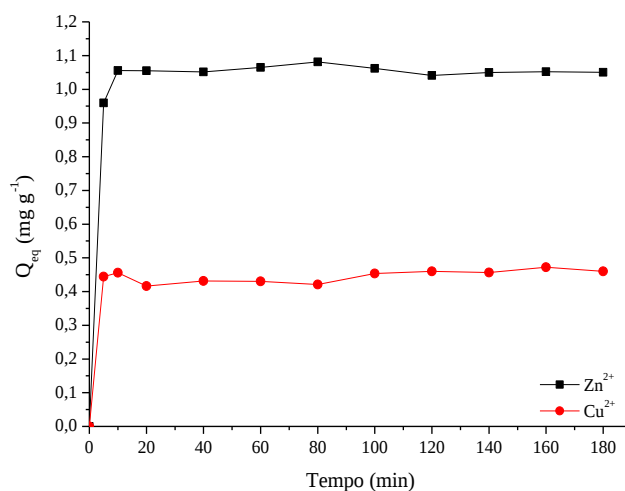


Figura 5. Efeito do tempo de contato do adsorvente na remoção dos íons metálicos Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Uma vez que os sítios ativos de um adsorvente possuem números fixos e que cada sítio ativo pode adsorver apenas um íon em uma monocamada, a adsorção dos metais pela superfície do adsorvente será rápida inicialmente e diminuirá pela competição dos íons da solução pela diminuição da disponibilidade de sítios ativos intensificada pelos íons metálicos que permanecem na solução (SENTHILKUMAR et al., 2012).

Nos estudos realizados por SenthilKumar et al., (2011) e SenthilKumar et al., (2012) o equilíbrio da adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju foi alcançado com quase 30 min, entretanto os autores trabalham com uma concentração da faixa de 10 a 50 mg L^{-1} , e vale ressaltar que neste trabalho somente foi utilizado 10 mg L^{-1} de ambos os íons.

Por não haver variação significativa após os 20 min de adsorção, optou-se por utilizar o tempo de contato de 60 min para os experimentos de isotermas de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} .

3.4 Avaliação do mecanismo cinético de adsorção

Os dados obtidos pelo teste de tempo foram linearizados conforme os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula. Os resultados obtidos para avaliação da cinética de adsorção estão expressos na Tabela 2.

Para a verificação dos melhores ajustes na Tabela 2, é necessário interpretar os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e a proximidade dos valores calculados de ($Q_{\text{eq(cal)}}$) dos valores experimentais ($Q_{\text{eq(exp)}}$) (FREBIANTO et al., 2009).

Tabela 2: Parâmetros cinéticos dos modelos de obtidos no estudo de adsorção de Zn^{2+} e Cu^{2+} sobre a casca da castanha de caju para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($Q_{\text{eq(exp.)}}$)

	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem			Elovich			
	K_1	$Q_{eq\ (cal.)}$	R^2	K_2	$Q_{eq\ (cal.)}$	R^2	A	B	R^2	
	(min^{-1})	(mg g^{-1})		($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	(mg g^{-1})		($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	(g mg^{-1})		
Zn ²⁺	0,0016	0,0229	0,0113	-3,3851	1,0503	0,9990	0,9873	0,0152	0,2697	
Cu ²⁺	-0,0059	0,0392	0,2688	0,7792	0,4675	0,9990	0,4235	0,0056	0,0381	
Difusão intrapartícula										
	----- K_{id} -----			----- C_i -----			----- R^2 -----			$Q_{eq(exp.)}$ (mg g^{-1})
	(g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)			(mg g^{-1})						
	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	
Zn ²⁺	0,0120	-0,0198	0,0039	0,9787	1,2588	1,0011	0,4283	0,9917	0,5171	1,0476
Cu ²⁺	-0,0138	-0,0040	0,0030	0,4842	0,4579	0,4253	0,1395	0,5423	0,0914	0,4456

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de pseudossegunda ordem; A : constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial; B : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção; R^2 : coeficiente de determinação; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

Ao verificar o modelo de pseudoprimeira ordem pode se observar que este obteve valores muito baixos do R^2 , e ainda os valores de $Q_{\text{eq(cal)}}$ e o $Q_{\text{eq(exp)}}$ estão distantes, podendo considerar que este modelo não se ajustou aos dados experimentais para os metais. Já o modelo de pseudossegunda obteve um bom ajuste, com alto $R^2 = 0,999$ e valores de $Q_{\text{eq(exp.)}}$ e

$Q_{eq(calc.)}$ próximos para ambos os íons, sugerindo neste caso, segundo Feng et al., (2011) que o passo limitando da adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} seja a quimiossorção.

Para que o modelo de Difusão intrapartícula de Weber-Morris seja considerado a etapa limite do processo de adsorção, a regressão onde Q_t em função de $t^{1/2}$ deve ser linear e passar pela origem, conferindo o valor de $C_i = 0$ (GUNDOĞDU et al., 2009; SENTHILKUMAR et al., 2012). Entretanto, pode-se observar na Tabela 2 que e Figura 6d as parcelas lineares não encontram a origem, indicando haver um certo grau de controle da camada limite, que está relacionada com os valores de (C_i) , segundo Boparai et al., (2011), quanto maiores são esses valores maior será a amplitude da difusão de superfície na etapa limitante do processo.

Ao observarmos os valores de R^2 para o modelo de difusão intrapartícula (Tabela 2), nota-se que várias as parcelas lineares foram segmentadas em várias retas (multilinearidade) (Figura 6d), a fim de encontrar alguma etapa do processo que fosse regida pelo modelo de difusão, entretando a maioria das retas possuem valores de R^2 baixos, sugerindo que este modelo não é a etapa limitante do processo de adsorção, não explicando satisfatoriamente o fenômeno (WU et al., 2009).

As linearizações dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula obtidos a partir dos testes de tempo para metais Cu^{2+} e Zn^{2+} estão apresentados na Figura 6.

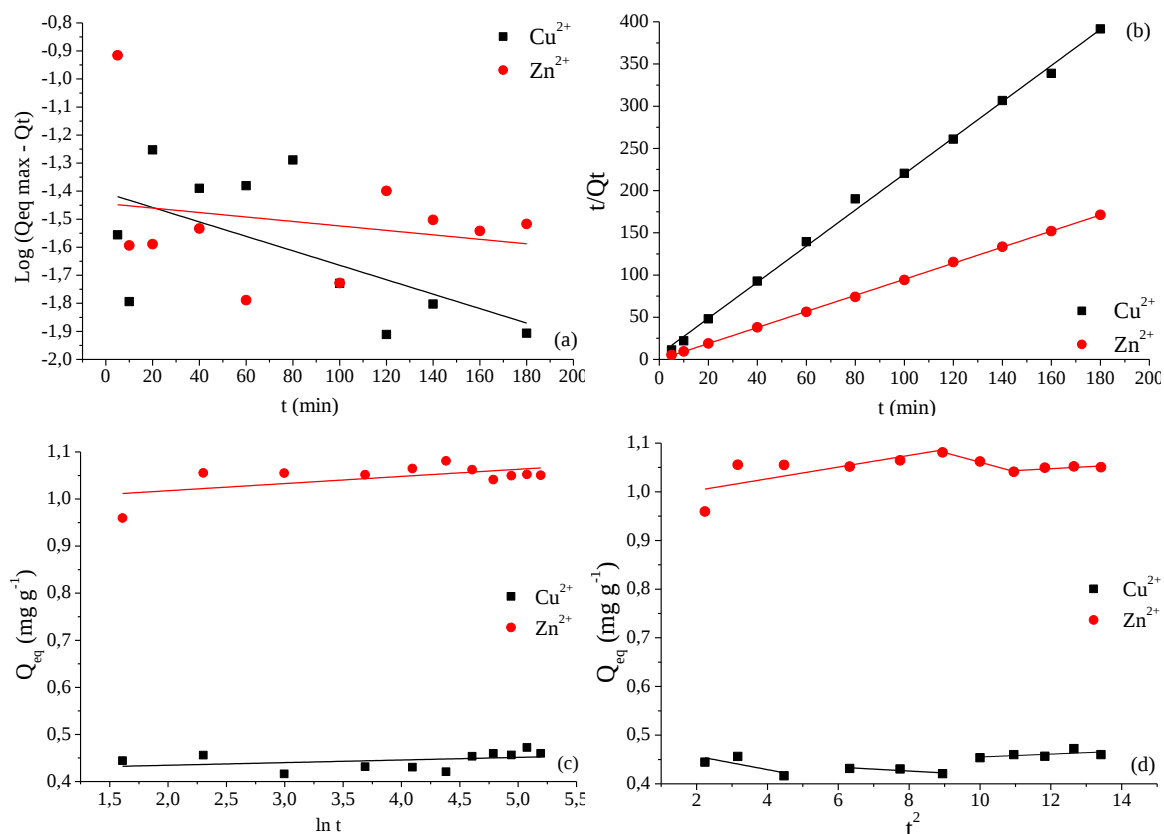


Figura 6. Modelos cinéticos de pseudoprimera ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de *A. occidentale* L.

3.5 Influência da concentração inicial do adsorvato

Com os dados obtidos pelos experimentos de isotermas de adsorção foi possível avaliar a influência das concentrações iniciais dos metais em solução na eficiência de remoção (Figura 7).

As concentrações iniciais dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} influenciaram na eficiência de remoção pela casca da castanha de caju e pelo carvão ativado. Na Figura 7 pode se observar para o carvão ativado, que a porcentagem na remoção dos íons diminui conforme aumenta a concentração inicial (C_0). Diferentemente para a casca da castanha de caju, a % remoção aumentou com o aumento da C_0 até atingirem uma máxima eficiência de 56,5 % para Cu^{2+} e 76,9% para Zn^{2+} na C_0 de 60 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} respectivamente, diminuindo logo em seguida.

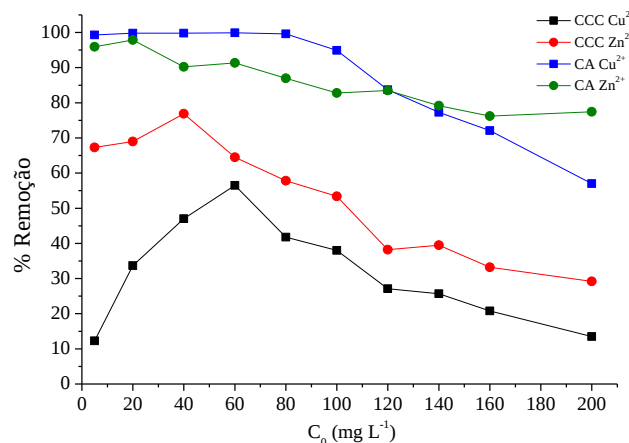


Figura 7. Efeito da concentração inicial dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; massa de adsorvente: 8 g L^{-1} , pH 4,0 (Cu^{2+}) e pH: 5,0 (Zn^{2+}); tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C).

Nestes estudos conforme a concentração inicial de um íon aumenta na solução, espera-se a eficiência de remoção pelo adsorvente também aumente (FAHMI e ABU, 2004), conforme observado para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca da castanha de caju, entretanto neste trabalho, em todos os casos ocorreu uma diminuição em maiores concentrações. Este fato segundo Bhattacharya et al., (2006), pode ser atribuído à saturação dos sítios ativos disponíveis sobre o adsorvente após certa concentração.

O carvão ativado, adsorvente quimicamente modificado e de alto custo, apresentou uma eficiência na remoção dos íons metálicos superior ao biossorvente (Figura 7). Entretanto a casca da castanha de caju é um adsorvente natural, gerado como um resíduo em grandes quantidades pela agroindústria, consequentemente é de baixo custo, não havendo a necessidade de tratamento prévio, podendo ser utilizada como alternativa para a remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Uma forma de verificar se o biossorvente CCC possui capacidade de remover os metais da solução aquosa deixando a concentração remanescente dentro dos padrões de potabilidade permitidos pela legislação brasileira, as concentrações dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} na solução aquosa após a remoção pela CCC foram comparadas com valores estabelecidos pelas resoluções do CONAMA nº 357/2005 e nº430/2011 e pela portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2005; BRASIL 2011a; BRASIL 2011b).

A menor concentração de Cu^{2+} e Zn^{2+} remanescente na solução, alcançada na remoção pela CCC foi respectivamente 4,38 e 1,63 mg L^{-1} sendo que para a concentração para Cu^{2+} encontra-se acima dos valores permitidos pelas legislações já citadas, diferente do Zn que apresentou concentração dentro dos valores permitidos pelas Resoluções nº357/2005 e nº

430/2011 e Portaria nº 2.914/2011 (BRASIL, 2005; BRASIL 2011a; BRASIL 2011b). É importante ressaltar que a solução aquosa fortificada com os metais somente recebeu o tratamento pela CCC uma vez, porém pode-se considerar que se fossem aplicados sucessivos processos de adsorção utilizando este bioissorvente, a mesma solução poderia estar dentro do padrão de potabilidade estabelecidos por estas resoluções e portaria.

3.6 Isotermas de adsorção

Segundo Witek-Krowiak et al., (2011), as isotermas descrevem a relação entre a concentração dos íons metálicos na solução (C_{eq}) e a quantidade do metal adsorvido pelo adsorvente (Q_{eq}), quando ambos estão em equilíbrio, fundamentais para a interpretação do processo de adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju e carvão ativado (Figura 8).

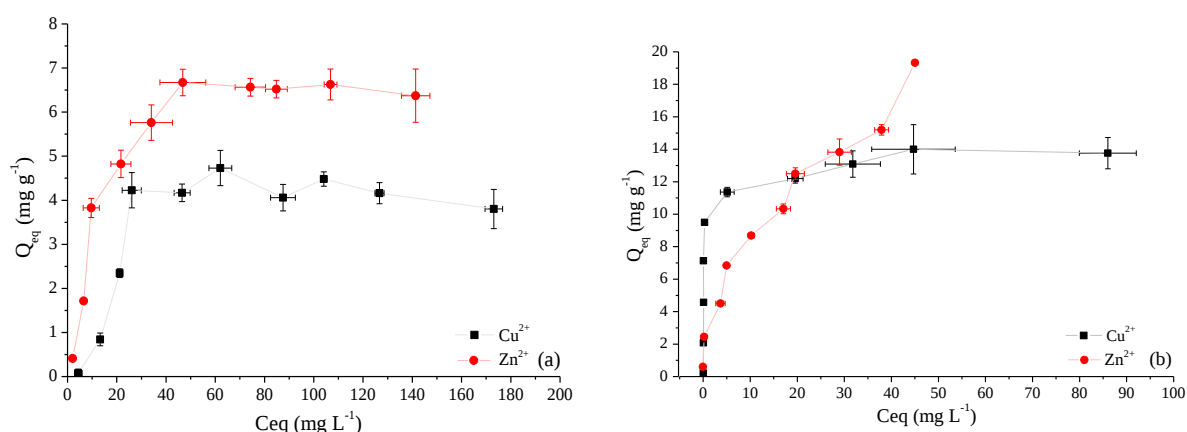


Figura 8. Efeito da concentração inicial dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 $mg\ L^{-1}$; massa de adsorvente: 8 $g\ L^{-1}$, pH 4,0 (Cu^{2+}) e pH: 5,0 (Zn^{2+}); tempo de contato: 60 min; 200 rpm; temperatura: 25 °C).

Giles et al., (1960) propôs classificar as isotermas de adsorção em classes e subgrupos. De acordo com esta classificação, as isotermas dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} para a casca da castanha de caju e Cu^{2+} pelo carvão ativado (Figura 8), apresentaram um comportamento típico de isoterma da classe “L”, subgrupo “2” por apresentar uma possível diminuição dos sítios ativos, ocorrendo uma saturação da superfície dos adsorventes.

Já a isoterma do Zn^{2+} para o carvão ativado apresentou característica da classe “L” subgrupo “4” indicando haver a formação de camadas múltiplas do adsorvato (GILES et al., 1960).

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Tabela 3) foram linearizados a partir dos dados obtidos do equilíbrio

das isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca da castanha de caju e carvão ativado (Figura 9).

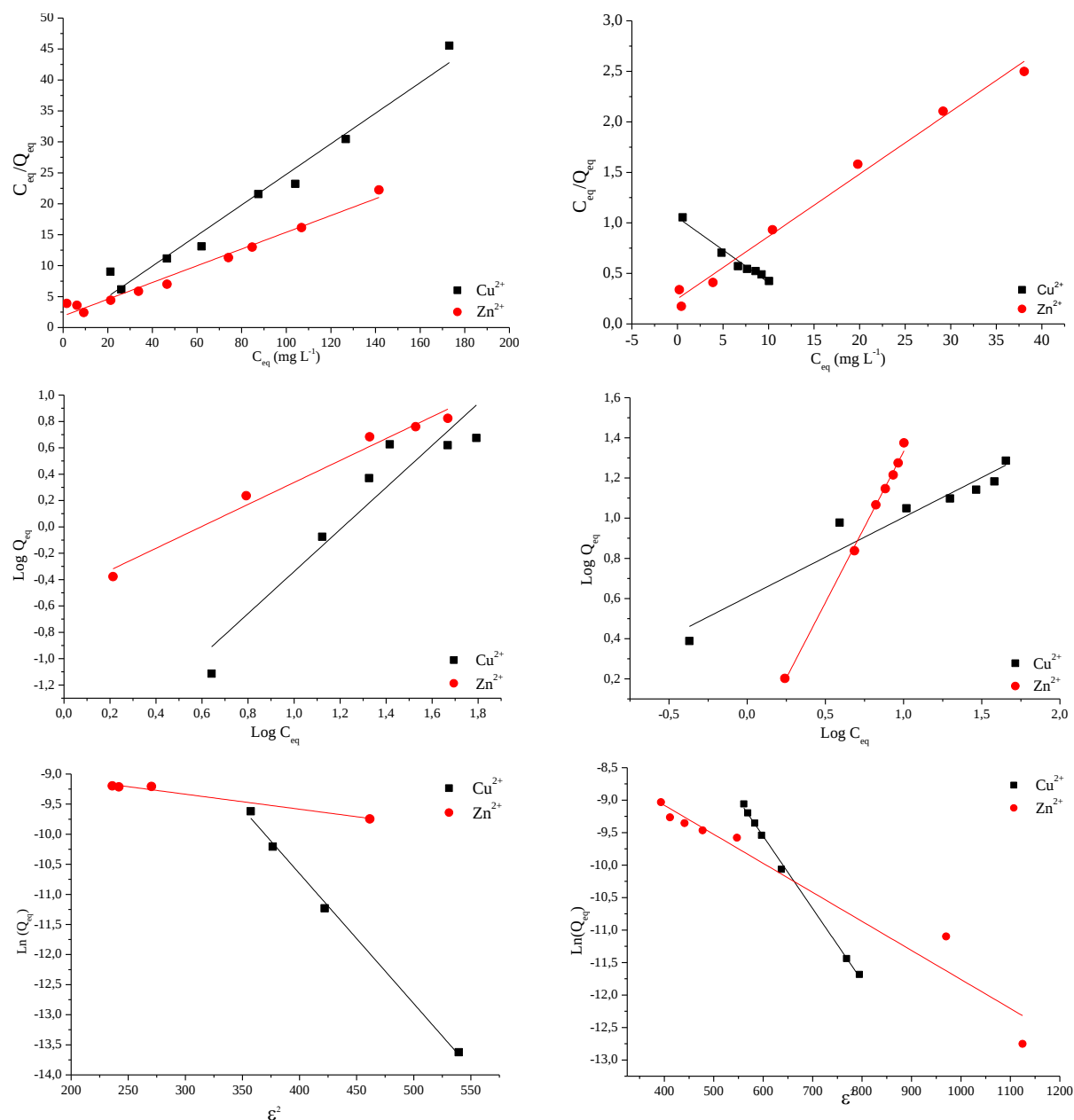


Figura 9. Linearizações por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a casca da castanha de caju (CCC) (a, c e e) e carvão ativado (CA) (b, d e f) na adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Ao observar os valores do coeficiente de determinação (R^2) na Tabela 3, pode-se verificar que todos os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e D-R que descrevem o processo de adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca da castanha de caju (CCC) e pelo carvão ativado, mostraram ser satisfatório, indicando que o processo de adsorção ocorra em mono e

multicamadas. Com exceção o Cu^{2+} para a CCC, que não se ajustou ao modelo de Freundlich, neste caso a tendência é adsorção em monocamadas.

Os valores do parâmetro R_L de Langmuir em todos os casos encontram-se entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção é favorável (LIN e JUANG, 2002).

O parâmetro relacionado com a capacidade máxima de adsorção (Q_m) de Langmuir refere-se à capacidade que um adsorvente tem de adsorver até ocorrer à saturação de seus sítios ativos pelos adsorvato. Ao analisar os valores de Q_m na Tabela 3, pode se observar que a CCC apresentou valores satisfatórios para ambos os íons, entretanto foram inferiores aos encontrados pelo CA.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados ao processo de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA)

		Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich			Parâmetros de D-R		
		Q_m (mg g^{-1})	b ou K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_f (mg g^{-1})	n	R^2	Q_d (mol g^{-1})	E (kJ mol^{-1})	R^2
CCC	Cu^{2+}	4,047	0,011	0,315	0,967	0,016	0,627	0,872	-0,024	4,812	0,995
	Zn^{2+}	7,396	0,253	0,019	0,975	0,320	1,201	0,975	0,000	14,142	0,975
CA	Cu^{2+}	14,108	0,003	0,598	0,998	9,660	10,741	0,978	$6,50 \text{ e}^{-4}$	16,667	0,960
	Zn^{2+}	18,590	0,027	0,152	0,974	1,746	1,595	0,993	$7,80 \text{ e}^{-4}$	10,030	0,998

Q_m : capacidade máxima de adsorção; b ou K_L : constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f : relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido; Q_d : capacidade máxima de adsorção; E : energia média de sorção.

De acordo com as constantes de b ou K_L de Langmuir, que expressam na Tabela 3, a energia de ligação entre os adsorventes e os íons metálicos, no geral apresentaram-se baixos valores e consequentemente baixa força de interação que pode ocasionar uma alta dessorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Na linearização por Freundlich, o parâmetro “ n ” indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente, e segundo Sodré (2001), quando seus valores apresentam acima de 1 há um forte indício de que há sítios altamente energéticos no adsorvente, sendo os primeiros a serem ocupados por íons. Para a CCC, somente o Zn^{2+} apresentou $n > 1$, enquanto para o CA ambos os metais apresentaram a possibilidade de haver sítios altamente energéticos.

Dentre os parâmetros do modelo matemático de D-R a energia média de sorção “ E ”, segundo Wan Ngah e Hanafiah (2008), é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, por meio da qual, pode-se definir se a adsorção é de caráter físico ou químico. Os valores de E quando entre 1 e 8 kJ mol^{-1} indicam uma adsorção física enquanto que, valores acima de 8 kJ mol^{-1} indicam uma natureza química

do processo adsorativo (FÀVERE et al., 2010). De acordo com os valores de E apresentados na Tabela 3, a quimiossorção é o passo limitante para os processos de adsorção dos metais Zn^{2+} para a CCC e Cu^{2+} e Zn^{2+} para o CA, e fisiossorção para o Cu^{2+} na CCC. Estes resultados, para o Zn^{2+} (CCC) corroboram com aqueles obtidos pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem (Tabela 2), porém diferem para o Cu^{2+} (CCC).

A fim de avaliar a adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} aos grupos funcionais da CCC, após os experimentos de isoterma de adsorção foram realizados novamente os espectros de infravermelho do material adsorvente (Figura 10).

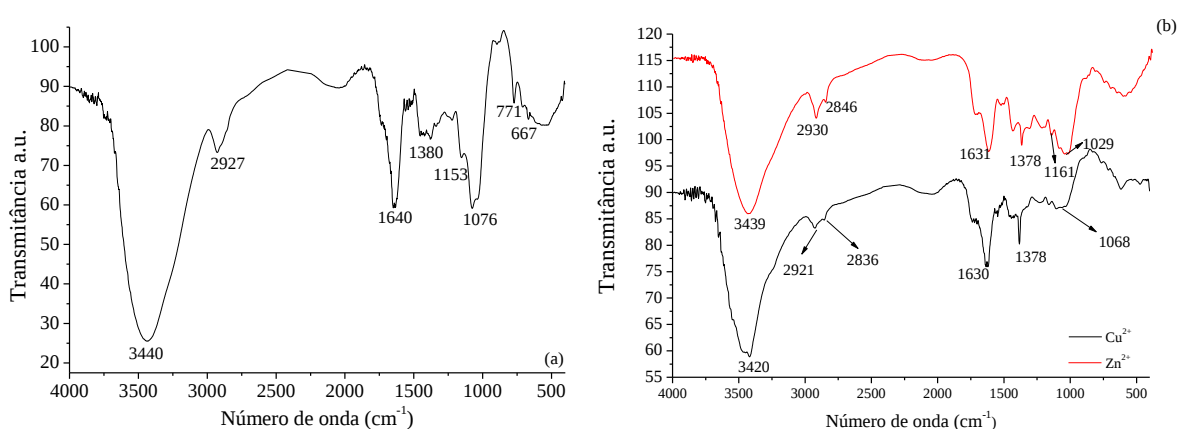


Figura 10. Espectros de infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de *A. occidentale* L.

Pode se observar com a Figura 10, que a adsorção dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} pela CCC não acarretou na modificação dos espectros de infravermelho quando em comparação a análise dos espectros realizada antes dos experimentos (Figura 1) somente houve um decréscimo na intensidade da vibração devido às reações químicas (DING et al., 2012). Isto pode significar segundo Argun e Dursun (2008), que ocorre a adsorção dos íons metálicos pelos grupos funcionais constituintes da lignina: hidroxilas, alifático, fenólico, carboxílicos.

3.7 Termodinâmica de adsorção

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes que influenciam o processo de adsorção. A Tabela 5 descreve a influência da temperatura na adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a CCC no intervalo 15 a 55 °C.

De acordo com os valores de Q_{eq} (Tabela 4) ocorre um aumento gradual (15 e 25°) da adsorção dos metais pela CCC até os 35 °C, caracterizando um processo endotérmico (RODRIGUES e SILVA, 2009), entretanto nas temperaturas mais altas, (45 e 55°) a

quantidade adsorvida dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} diminui. Há uma tendência de que em altas temperaturas ocorra um aumento da adsorção, nesse caso a temperatura intermediária de 35 °C ocasionou na maior adsorção. Segundo Crini e Badot (2008), pode ser uma vantagem, visto que o processo de adsorção não é usualmente operado a altas temperaturas por aumentar muito os custos operacionais.

Tabela 4: Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju

Íon	Temperatura (°C)	Parâmetros Termodinâmicos				R^2
		Q_{eq} (mg g ⁻¹) ¹	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	
Cu^{2+}	15	3,214	3,797	-3,904	-26,740	0,989
	25	3,867	4,064			
	35	4206	4,332			
	45	3,823	4,599			
	55	3,764	4,867			
Zn^{2+}	15	3,864	4,762	24,719	69,296	0,955
	25	3,796	4,069			
	35	3,906	3,376			
	45	3,631	2,683			
	55	3,503	1,990			

Q_{eq} : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente; ΔG : variação da energia livre de Gibbs; ΔH : variação da entalpia; ΔS : variação da entropia.

Com os valores de ΔG é possível indicar se o sistema é espontâneo ou não. De acordo com Tabela 4, para ambos os metais o processo não é espontâneo, visto que todos os valores de ΔG foram positivos. Porém ao analisar adsorção para o íon Cu^{2+} , o sistema tende a espontaneidade em temperaturas mais baixas que as estudadas, e o Zn^{2+} em temperaturas mais altas, ou seja, ocorre um aumento na espontaneidade (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; CRINI e BADOT, 2008; FAROOQ et al., 2011).

A entropia (ΔS) está relacionada com a desordem do sistema. Quando seus valores forem positivos, significa que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução, como no caso a adsorção do íon Zn^{2+} pela CCC (Tabela 4). Já o Cu^{2+} apresentou uma baixa aleatoriedade (RAO e KHAN 2009; SINGHA e DAS, 2011).

De acordo com SenthilKumar et al., (2012), quando os valores de entalpia (ΔH) são negativo, como no caso do Cu^{2+} (Tabela 4), o sistema é exotérmico e quando ΔH for positiva o sistema é endotérmico como ocorreu para o Zn^{2+} (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). A entalpia para ambos os íons também sugere possível fisiosorção no processo pois seus valores

encontram-se menores que 40 kJ mol^{-1} , porém o processo de adsorção pode ser coordenado diretamente por alguns grupos funcionais via formação de complexos de esfera intera no processo de adsorção (McBRIDE, 1989; DOS SANTOS et al., 2010), esse resultados confirmam aqueles encontrados pelos modelos de pseudossegunda ordem e D-R (Tabela 3).

3.8 Dessorção

A fim de verificar a reversibilidade do adsorvente, ou seja, a retirada dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} dos sítios ativos da casca da castanha de caju, foi realizado o processo inverso da adsorção, chamado dessorção. Este processo, segundo Mimura et al., (2010) consiste em diminuir o pH da solução e assim aumentar a concentração de H^+ na solução que iram substituir os metais adsorvidos por troca iônica.

A Tabela 5 apresenta as porcentagens médias de adsorção obtidas para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} nos adsorventes: casca da castanha de caju (CCC) e carvão ativado (CA).

Tabela 5: Porcentagens médias de adsorção e dessorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca da castanha de caju (CCC) e pelo carvão ativado

Adsorvente	----- % Adsorção -----		----- % Dessorção -----	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
CCC	31,64	52,91	99,28	75,45
CA	88,32	86,14	63,96	45,21

De acordo com os resultados na Tabela 5, a CCC apresentou baixa eficiência de adsorção quando comparada ao CA, porém maior dessorção. O Cu^{2+} para a CCC foi íon que melhor desorveu, 99,28% contra 63,96% do CA. O íon Zn também apresentou maior eficiência de dessorção, 75,45% contra 45,21 do CA.

Mesmo apresentando menor eficiência de adsorção que o CA o fato de ter alta dessorção permite a CCC ter a possibilidade de ser reutilizada para remoção desses íons de águas contaminadas, visto que o carvão ativado é um adsorvente de alto custo, desta maneira a CCC torna-se uma boa alternativa.

4 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados observados pode-se concluir que as condições ótimas para o processo de adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca da castanha de caju foram em solução de pH 4,0, e 5,0 respectivamente, 400 mg do adsorvente e 60 minutos de tempo de contato.

A adsorção do íon Cu^{2+} sobre a casca da castanha de caju, de acordo com os modelos de pseudossegunda ordem indicou predominância quimiossorção e fisiossorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). Para o íon Zn^{2+} segundo os modelos de pseudossegunda ordem e D-R segundo os valores de energia média de sorção (E). Porém de acordo com os valores de entalpia (ΔH), para ambos os íons predomina-se a fisiossorção.

Para a casca da castanha de caju, o íon Zn^{2+} nos estudos de isotermas de adsorção demonstrou bons ajustes lineares para os modelos matemáticos Langmuir, Freundlich e D-R, sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas. Já o Cu^{2+} ajustou-se somente aos modelos de Langmuir e D-R, sugerindo adsorção em monocamadas. Ao avaliar a adsorção de ambos os metais pelo carvão ativado, observou-se bons ajuste por todos os modelos indicando adsorção em mono e multicamadas.

A casca da castanha de caju apresentou baixa eficiência de adsorção quando comparada ao carvão ativado, porém maior dessorção sugerindo a possibilidade de reutilização do bioadsorvente para remoção desses íons de águas contaminadas.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.

ARAÚJO, A. L. P.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. S., GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, n. 2, p. 325-332, Apr.-June, 2013.

ARAVIND, J.; MUTHUSAMY, S.; SUNDERRAJ, S. H.; CHANDRAN, L.; PALANISAMY, K.. Pigeon pea (*Cajanus cajan*) pod as a novel eco-friendly biosorbent: a study on equilibrium and kinetics of Ni(II) biosorption. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 25, p1-9, 2013.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 1, p. 2516-2527, 2008.

BARKA, N.; OUZAOUT, K.; ABDENNOURI, M.; EL MAKHFOUK, M.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y., NOUNAH, A. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.

BENNOUR, H. A. M. Influence of pH and Ionic Strength on the adsorption of Copper and Zinc in Bentonite Clay. **Chemical Science Transactions**, v.1, n. 2, p. 371-381, 2012.

BHATTACHARYA A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 43-51, out. 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, Brasília, DF, 2011a, 8p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011b, 33p.

BOPARAI, H. B.; JOSEPH, M.; O'CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, n. 1-5, p.458-465, fev. 2011.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.4, p.399-447, 2008.

DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L.; YANG, X. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v.114, n. 1 p. 20-25, (2012).

DOS SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v.62, n.2, p.457 – 465, 2010.

FAHMI A.; ABU, A-R. Sorption of Lead Ions from Simulated Industrial Wastewater onto Jordanian Low-grade Phosphate. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 2, p. 165-179, 2004.

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

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxi) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASHIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, mar. 2009.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y. LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, n.1, p.49–54, 2011.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUDA, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 60–68, 2007.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJAN, J. C. Study on the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution on modified SBA-15. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 745-754. 2013.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; FÁVERE, V., T.; GOMES, G. D. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GONÇALVES, M; GUERREIRO M. C.; MARIA; M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA E. I. P.; DALLAGO, R. M. Production of charcoal from mate waste to remove organic contaminants from aqueous solution. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, set./out. 2007.

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.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Material**. v. 151, n. 1; p. 134-142, fev. 2008.

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.

HO, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

IBRAHIM, N. M. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1-3, p.377-385, 2010.

IUPAC. **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives** – Determination of oil content (extraction method), 1998.

JAIN, C. K., Singhal, D. C., SHARMA, M. K. Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 231-239, 2004.

KIRAN, B. M.; SRIKANTASWAMY, S.; PALLAVI, H. V.; MANOJ, V.; TASNEEM, T. A Study on utilization of Groundnut Shell as biosorbant for Heavy metals removal. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 2, n. 1, p.173-186, fev. 2013.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 214-226, 2007.

LEITÃO, N. C. M. C. S.; PRADO, G. H. C.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A.; PEREIRA, C. G. Anacardium occidentale L. leaves extraction via SFE: Global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p.114-123, 2013.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 3, p.315-326, 2002.

MAZZETO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.732-741, 2009.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v. 10, p.1-47, 1989.

MEMON, J. R.; MENON, S. Q.; BHANGER, M. I.; MEMON, G. Z.; EL-TURKI, A. ALLEN, G. C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, n. 2, p.260-265. oct. 2008.

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+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

- MONIER, M. NAWAR, N.; ADBEL-LATIF, D. A. Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg(II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Material**. v. 184, n. 1-3, p.118-125, dec. 2010.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v.117, p. 207-211, 2005.
- MOREIRA, R. C.; LIMA, J. S.; SILVA, G. C.; CARDOSO, J. E. Resistance to gummosis in wild cashew genotypes in northern Brazil. **Crop Protection**, v.52, n10, p.10-13, out, 2013.
- MUNAGAPATI, V.S.; YARRAMUTHI V.; NADAVALA S. K. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* Bark Powder: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p.357-365, 2010
- OLIVEIRA, V. H. de. Cashew crop. **Revista Brasileira Fruticultura**. vol.30, n.1, p. 0- 0, 2008.
- ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER A. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB), determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2183-2191, 2004.
- PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, S. F. M. MACEDO, G. R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.
- PLUM, L. M.; RINK, L. HAASE, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 10, n. 4, p.1342-1365. 2010.
- RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.332, n.1, p.121–128, 2009.
- RODRIGUES, F. H. A.; FEITOSA, J. P. A.; RICARDO, N. M. P. S. FRANÇA, F. C. F.; CARIOCA, J. O. B. Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1,4-polyisoprene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 2, mar./abr. 2006.
- RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206–1211, 2009.
- RUBIO, F.; GONÇALVES JR., A.C.; STREY, L.; MENEGHEL, A.P.; COELHO, G.F.; NACKE, H. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p.25-40, 2013b.
- RUBIO, F.; GONÇALVES Jr.; A. C.; MENEGHEL, A. P.; TARLEY, C. R. T.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Removal of cadmium from water using by-product

Crambe abyssinica Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**. v. 68, n.1, p.227-233, 2013a.

SALEM, N. M.; AWWAD, A. M. Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. **Journal of Saudi Chemical Society**, p.1-8, 2011.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SENTHILKUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; SATHYASELVABALA, V.; DINESH KIRUPHA, S.; SIVANESAN, S. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using chesew nut shell. **Desalination**. v. 266, n. 1-3, p. 63-71. 2011.

SENTHILKUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; ABHINAYA, R. V.; KIRUPHA, S. D.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption equilibrium, Thermodynamics Kinetics, Mechanism and Process Design of Zinc (II) íons onto Cashew Nut Shell. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 4, p.973-982, 2012.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 221–232, 2011.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. **Bioresource Technology**, v.99, p.6017-6027, 2008.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

TUMIN, N. D.; CHUAH, A. L.; ZAWANI, Z. RASHID, S. A. Adsorption of copper from aqueous solution by *Elais guineesis* kernel activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, n. 2, p.180-190. 2008.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.4, p.958-969, 2010.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorpiton of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p.195-226, 2009.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v.265, n.1-3, p.126–134, 2011.

WU, F. C.; TSENG R.L.; JUANG R. S.; Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, v. 153, n. 1, p.1–8, 2009.

WU, Y.; ZHANG, S.; GUO, X.; HUANG, H. Adsorption of chromium (III) on lignin. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 16, p.7709-7715, nov. 2008.

YADLA, S. V.; SRIDEVIL, V.; LAKSHMI, M. V. V. C.; A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**. v. 2, n. 3, p. 1585-1593, mai./jul. 2012.

ZAO, G.; WU, X.; TAN, X.; WANG, X. Sorption of Heavy Metals ions from aqueous solution: A Review. **The Open Colloid Science Journal**, v. 4, p. 19-31. 2011.

CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho fortalecem a importância de pesquisas voltadas para a geração de resíduos provenientes dos setores agroindustriais, de modo que a sustentabilidade junto à valorização da cadeia produtiva de diversas culturas, em especial a cultura do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) importante espécie produtora no nordeste brasileiro, torne-se uma alternativa na remediação e descontaminação de metais de águas contaminadas.

A casca da castanha de caju apresentou importantes características na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , mesmo não recebendo nenhum tratamento prévio. Porém, futuramente demais estudos podem ser realizados a fim aumentar o potencial de remoção deste adsorvente, como por exemplo, a modificação química e física.

Desta maneira, verifica-se que a aplicabilidade deste trabalho pode complementar as etapas finais da cadeia produtiva, conferindo um destino a este resíduo que é a casca da castanha de caju e que também possam servir de incentivo para futuras pesquisas voltadas para a sustentabilidade ambiental.

Os estudos direcionados para esta finalidade e dentre outras atividades agroindustriais, irão contribuir e incentivar o aproveitamento de resíduos, aumentando a cadeia produtiva, gerando retorno econômico para produtores rurais, fábricas, e mão de obra, contribuindo com a parte social, beneficiando a população brasileira e se possível, de todo o mundo.