

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

JULIANA CASARIN

**ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO A CASCA DA SEMENTE DE
CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BIOSSORVENTE**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON
FEVEREIRO/2014

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

JULIANA CASARIN

**ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO A CASCA DA SEMENTE DE
CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BIODSORVENTE**

Dissertação apresentada a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.
Co-orientadores: Prof. Dra. Josiani Caetano
Prof. Dr. Adilson Pinheiro

Marechal Cândido Rondon

2014

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

C335a	Casarin, Juliana Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (<i>Bertholletia excelsa</i> H.B.K) como bioissorvente / Juliana Casarin. - Marechal Cândido Rondon, 2014. 150 p. Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientadora: Prof. Dra. Josiane Caetano Coorientador: Prof. Dr. Adilson Pinheiro Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2014. 1. Castanha do Brasil - Casca da semente - Bioissorvente-Remoção dos íons metálicos. 2. Bioissorção. 3. Adsorção. 4. Sustentabilidade. I Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título. CDD 22.ed. 660.28423 CIP-NBR 12899
-------	---

Ficha catalográfica elaborado por Marcia Elisa Sbaraini-Leitzke CRB-9/539



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 da Química **JULIANA CASARIN**. Aos vinte e um dias do mês de fevereiro de 2014, às 13h30min, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior, em sessão pública, reuniu-se a Comissão Julgadora da Defesa da Dissertação da Química Juliana Casarin, 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 **"MESTRA 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, a candidata apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua Dissertação, intitulada: **"Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente da Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) como biossorvente"**.

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

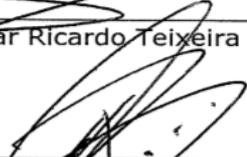
Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.....Aprovado
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....Aprovado
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....Aprovado

Apurados os resultados, verificou-se que a candidata foi habilitada, fazendo jus, portanto, ao título de **"MESTRA 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.

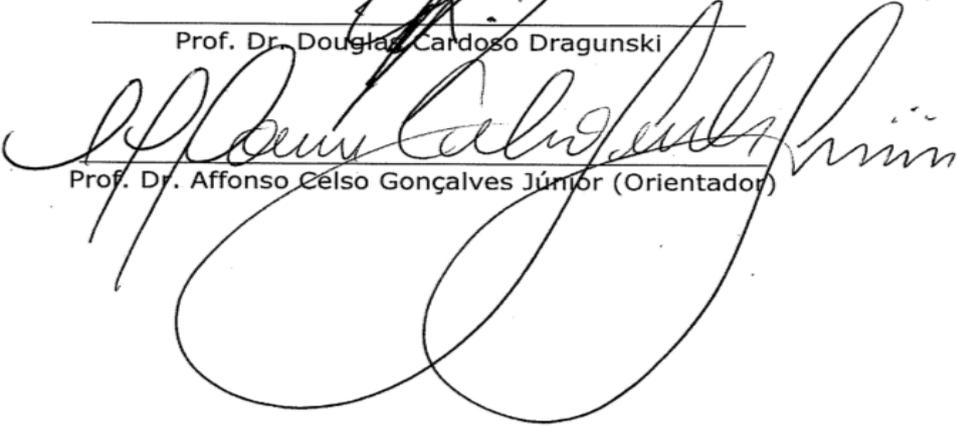
Marechal Cândido Rondon, 21 de fevereiro de 2014.



Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski



Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

À minha família.

Especialmente aos meus pais,
Reduzindo Casarin e Cleuza Salete
Casarin, pelo exemplo de pais,
companheirismo e amizade. Sem
eles nada disso seria possível.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, Reduzindo Casarin e Cleuza Salete Casarin, e ao meu irmão, Diego Casarin, pelo carinho, amor, companheirismo. Agradeço por sempre confiarem em mim e pelo apoio incondicional ao longo deste processo de dissertação e de muitos outros... Vocês são o bem mais precioso que possuo.

Ao meu namorado, Leandro Ferreira Bonfim Junior, pelo amor, cumplicidade, por estar ao meu lado sempre e acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava. Obrigado por ser um homem íntegro, amoroso, dedicado e um amigo sincero. Você torna os meus dias mais felizes.

Ao meu Professor, Orientador e acima de tudo, Amigo, Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. por todo apoio e pela gama de conhecimentos que, brilhantemente, transmitiu-me durante esta etapa. Obrigado pelos conselhos diários e pelo acompanhamento exercido durante a execução do trabalho, por meio de suas críticas e sugestões.

Aos meus Co-orientadores, Professora Dra. Josiane Caetano, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e Professor Dr. Adilson Pinheiro, da Fundação Universidade Regional de Blumenau, pelo auxílio e interesse em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Douglas Cardoso Dragunski, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, por me mostrar o caminho da ciência e pelas contribuições a mim dedicadas.

Ao Professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley da Universidade Estadual de Londrina pela realização das análises de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

Aos meus amigos Gustavo Coelho e Leonardo Strey pela solidariedade, transmitindo conhecimento, amizade e por não medir esforços durante toda esta etapa.

Aos meus amigos Matheus Meier, Marcio André Francziskowski e Juliana Fujimoto pela amizade e pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Herbert Nacke, Daniel Schwantes, Ricardo Braga e Angela Laufer Rech por todas as discussões, sugestões, esclarecimentos dispensados e pela fundamental ajuda em todos os momentos.

Aos técnicos, Gilmar Divino Gomes e Emerson Silveira Gasparotto, e a secretária, Sabrina Silva, do laboratório de Química Ambiental e Instrumental, pela amizade, paciência, disposição e auxílio.

Aos meus amigos do GESOMA: Lucas Wachholz, André Felipe Claus, Alisson Junior Miola, Evandro Luiz, Caio Domingues, Matheus Lang, Iberê Porto Filho, Fabio Roweder, Diego R. Lambert e Maico B. Hoffmann, por todo o apoio e principalmente por me proporcionarem momentos de alegria e distração.

As minhas amigas e companheiras diárias Poliana Ferreira da Costa e Emanuele Dal'Maso, além das alegrias e dificuldades compartilhadas, eu agradeço pelo carinho, paciência e cumplicidade durante esta etapa. Vocês me deram força em tudo que precisei. Valeu pela parceria gurias!

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes pelo concedimento da bolsa de mestrado.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOS	18
RESUMO	22
ABSTRACT	23
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	24
1. INTRODUÇÃO	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 Castanha do Brasil - <i>Bertholletia excelsa</i> H.B.K.....	26
2.1.2.Aspectos nutricionais das amêndoas da castanha do Brasil.....	28
2.1.2.Produção mundial de castanha do Brasil.....	29
2.1.3.Produção nacional de castanha do Brasil.....	30
2.1.4. Aspectos produtivos da castanha do Brasil.....	31
2.1.5Cadeia produtiva da castanha do Brasil.....	33
2.2 Coprodutos agrícolas como biossorventes.....	39
2.3 Contaminação de recursos hídricos	41
2.3.1 Legislação.....	44
2.4 Metais pesados.....	46
2.4.1. Cádmio (Cd).....	47
2.4.2. Chumbo(Pb)	49
2.4.3. Cromo (Cr)	51
2.4.4. Zinco (Zn)	52
2.4.5. Cobre (Cu)	54
2.5 Tratamentos convencionais para remediação dos recursos hídricos contaminados por metais.....	55
2.6 Adsorção	57
2.6.1. Processo de adsorção	57
2.6.2. Tipos de adsorção	59
2.6.3. Fatores que influenciam o processo de adsorção	60
2.6.4. Isotermas de adsorção	66

2.7 Eluição	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
CAPÍTULO II – ARTIGO 1 - APLICABILIDADE DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL (<i>Bertholletia excelsa</i> H.B.K.) COMO BIORSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ DE ÁGUAS	87
RESUMO	87
ABSTRACT	88
1 INTRODUÇÃO	89
2 MATERIAL E MÉTODOS	90
2.1. Material.....	90
2.2. Obtenção e caracterização do biossorvente	90
2.3. Estudos de adsorção em função do pH e massa do biossorventes.....	91
2.4. Cinética de adsorção	92
2.5. Obtenção das isothermas de equilíbrio	93
2.6. Eluição	95
2.7. Adsorção em função da temperatura	95
2.8. Estudos comparativos entre o biossorvente e o carvão ativado.....	96
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
3.1. Caracterização do biossorventes.....	96
3.2. Dependência do pH e massa do adsorvente.....	99
3.3. Cinética de adsorção	101
3.4. Influência das concentrações iniciais de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺	103
3.5. Isothermas de adsorção.....	105
3.6. Infravermelho após a adsorção	109
3.7. Eluição	110
3.8. Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	111
4. CONCLUSÃO	113
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
CAPÍTULO III – ARTIGO 2 - UTILIZAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL NA REMOÇÃO DE ÍONS Cu²⁺ e Zn²⁺ DE ÁGUAS.....	120
RESUMO	120
ABSTRACT	121
1. INTRODUÇÃO	122

2	MATERIAL E MÉTODOS	123
2.1	Material	123
2.2	Obtenção e caracterização do bioissorvente	124
2.3	Estudos de adsorção em função do pH e massa do adsorvente	124
2.4	Estudos de remoção em função do tempo de contato	125
2.5	Isotermas de adsorção	126
2.6	Estudos termodinâmicos	128
2.7	Eluição	128
2.8	Estudos comparativos entre o bioissorvente e o carvão ativado	129
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	129
3.1	Caracterização do bioissorventes	129
3.2	Influência do pH da solução e massa do adsorvente	132
3.3	Cinética de adsorção	133
3.4	Influência das concentrações iniciais de Cu^{2+} e Zn^{2+}	136
3.5	Isotermas de equilíbrio	137
3.6	Infravermelho após a adsorção	141
3.7	Eluição	142
3.8	Parâmetros termodinâmicos de adsorção	142
4.	CONCLUSÃO	143
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
	CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS	150

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Equação 1: Variação da energia livre de Gibbs.....	62
Equação 2: Equação de Van` t Hoff.....	62
Equação 3: Forma linear do modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	64
Equação 4: Forma linear do modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	65
Equação 5: Forma linear do modelo cinético de Elovich.....	65
Equação 6: Forma linear do modelo cinético de difusão intrapartícula.....	65
Equação 7: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	68
Equação 8: Favorabilidade da Isoterma (RL).....	68
Equação 9: Forma linear do modelo matemático de Freundlich.....	69
Equação 10: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	69
Equação 11:Potencial de Polany.....	70
Equação 12: Energia média de sorção de Dubinin-Radushkevich.....	70
Equação 13: Porcentagem de eluição.....	71

CAPÍTULO II – ARTIGO 1 - APLICABILIDADE DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BIOSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} DE ÁGUAS

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	92
Equação 2: Porcentagem de remoção.....	92
Equação 3: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	93
Equação 4: Favorabilidade da Isoterma (R_L).....	94
Equação 5: Forma linear do modelo matemático de Freundlich.....	94
Equação 6: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	94
Equação 7: Energia média de sorção de Dubinin-Radushkevich.....	95
Equação 8: Porcentagem de eluição.....	95

CAPÍTULO III – ARTIGO 2 - UTILIZAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL NA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} e Zn^{2+} DE ÁGUAS

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	125
Equação 2: Porcentagem de remoção.....	125

Equação 3: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	126
Equação 4: Favorabilidade da Isoterma (R_L).....	127
Equação 5: Forma linear do modelo matemático de Freundlich	127
Equação 6: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	127
Equação 7: Energia média de sorção de Dubinin-Radushkevich	128
Equação 8: Porcentagem de eluição	129

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1. Castanha do Brasil	26
Figura 2. Ouriço (a) e castanhas da <i>Bertholletia excelsa</i> HBK (b).	28
Figura 3. Participação dos principais países na produção mundial de castanha do Brasil.	30
Figura 4. Participação dos principais estados na produção nacional de castanha do Brasil.	31
Figura 5. Agentes e cadeia de produção de produtos da castanheira	33
Figura 6. Coletores de castanha do Brasil analisando mapa de localização das castanheiras. .	34
Figura 7. Ouriços coletados e amontoados nas florestas.	35
Figura 8. Barracões para armazenamento das castanhas do Brasil (a, b e d) e mesas para secagem das castanhas (c).	35
Figura 9. Classificador cilíndrico rotativo para castanha com casca.	37
Figura 10. Descascamento das castanhas utilizando descascadores manuais.	37
Figura 11. Sistema mecanizado para o descascamento das castanhas do Brasil (a e b) e seleção de refugos após o descascamento (c).	38
Figura 12. Carrinhos com bandejas para desidratação das amêndoas.	38
Figura 13. Esquema resumido da bioissorção de metais pesados em soluções aquosas por biomassa.	40
Figura 14. Curva genérica de deficiência, toxicidade e faixa aceitável de ingestão oral para um elemento essencial ou benéfico.	46
Figura 16. Diagrama de equilíbrio químico para Cd Software Hydra/Medusa.	49
Figura 17. Diagrama de equilíbrio químico para Pb Software Hydra/Medusa.	50
Figura 18. Diagrama de equilíbrio químico para Cr Software Hydra/Medusa.	52
Figura 19. Diagrama de equilíbrio químico para Zn. Software Hydra/Medusa.	53
Figura 20. Diagrama de equilíbrio químico para Cu Software Hydra/Medusa.	55
Figura 20. Etapas do processo de adsorção.	58
Figura 21. Ilustração dos componentes do processo de adsorção.	59
Figura 22. Classificação das isotermas de adsorção.	66

CAPÍTULO II – ARTIGO 1 - APLICABILIDADE DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BISSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} DE ÁGUAS

Figura 1. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 1200 (b), 5000 (c) e 12000 (d) vezes.....	97
Figura 2. Espectros de infravermelho do adsorvente <i>Bertholletia excelsa</i> HBK.	98
Figura 3. Curva experimental para determinação do pH_{pcz}	99
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), e Cr^{3+} (c) (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 4 a 24 g L ⁻¹ ; 90 min; 200 rpm; 25 °C).	100
Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g ⁻¹) de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} para o adsorvente casca de castanha do Brasil (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 12 g L ⁻¹ ; pH 5,0; 5 a 180 min; 200 rpm; 25 °C).	101
Figura 6. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pelo adsorvente.....	102
Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre os adsorventes castanha do Brasil (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 5 a 200 mg L ⁻¹ ; 12 g L ⁻¹ ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).....	105
Figura 8. Linearizações por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente castanha do Brasil (a, c e e) na adsorção dos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} e carvão ativado (b, d e f) na adsorção dos Cd^{2+} e Cr^{3+}	106
Figura 9. Espectros de infravermelho do adsorvente <i>Bertholletia excelsa</i> HBK após a adsorção de Cd^{2+} (—), Pb^{2+} (—) e Cr^{3+} (—).	110

CAPÍTULO III – UTILIZAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL NA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} e Zn^{2+} DE ÁGUAS

Figura 1. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 1200 (b), 5000 (c) e 12000 (d) vezes.....	129
Figura 2. Espectros de infravermelho do adsorvente <i>Bertholletia excelsa</i> HBK.	130
Figura 3. Curva experimental para determinação do pH_{pcz}	131
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) (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 4 a 24 g L ⁻¹ ; 90 min; 200 rpm; 25 °C).	132

Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g^{-1}) de Cu^{2+} e Zn^{2+} para o adsorvente casca de castanha do Brasil (C_0 : 10 mg L^{-1} ; 12 gL^{-1} ; pH 5,0; 5 a 180 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).	133
Figura 6. Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} em casca de <i>B. excelsa</i> H.B.K.	134
Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre os adsorventes castanha do Brasil (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; 8 gL^{-1} ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).	138
Figura 8. Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a casca de <i>B.excelsa</i> H.B.K. (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente.	139
Figura 9. Espectros de infravermelho do adsorvente <i>B. excelsa</i> HBK antes (a) e após (b) a adsorção de Zn^{2+} (—) e Cu^{2+} (—).	141

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1 - Composição nutricional da amêndoa <i>in natura</i> de castanha do Brasil, resultados em 100 g de amostra integral.	29
Tabela 2. Portarias que regulam os parâmetros de potabilidade da água brasileira nos últimos anos.	42
Tabela 3. Valores máximos permitidos de Cd, Pb, Cr, Cu e Zn em águas segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (Classe 3), Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (M.S.) e Resolução nº 430 do CONAMA.	45
Tabela 4. Vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias de tratamento para a bioadsorção de metais pesados de sistemas aquosos.	56
Tabela 5. Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características	67

CAPÍTULO II – ARTIGO 1 - APLICABILIDADE DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BIODSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ DE ÁGUAS

Tabela 1. Composição mineral do material adsorvente.....	99
Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ sobre casca de castanha do Brasil para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.	103
Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ pelo adsorvente casca de castanha do Brasil (CB) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C ₀).	104
Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para casca de castanha do Brasil e carvão ativado na adsorção dos íons Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺	107
Tabela 5. Comparação entre diferentes valores de Q _{eq} de Langmuir para bioadsorção dos íons metálicos Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺	109
Tabela 6. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ pela casca de castanha do Brasil (CB) e pelo carvão ativado (C ₀ : 5 a 200 mg L ⁻¹ ; 12 g L ⁻¹ ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).	111
Tabela 7. Valores de Q _{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ sobre o bioadsorvente casca de castanha do Brasil.	112

CAPÍTULO III – ARTIGO 2 - UTILIZAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL NA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} e Zn^{2+} DE ÁGUAS

Tabela 1. Composição mineral do material adsorvente.....	132
Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre casca de castanha do Brasil para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.	135
Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} pelo adsorvente casca de castanha do Brasil (CB) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C_0).	136
Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para casca de castanha do Brasil e carvão ativado na adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+}	140
Tabela 5. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca de castanha do Brasil (CB) e pelo carvão ativado (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; 12 g L^{-1} ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).	142
Tabela 6. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre o biossorvente casca de castanha do Brasil	143

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOS

A	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
B	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação da quimiossorção pelo modelo de Elovich
b	intensidade de interação do íon com os sítios ativos do adsorvente pelo modelo de Langmuir
B_d	energia de adsorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
C	carbono
Cd	cádmio
C_{eq}	concentração em equilíbrio na solução
$C_{eq(ads.)}$	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
$C_{eq(des.)}$	concentração de íons desorvidos pelo adsorvente
C-H	hidrocarboneto
C_i	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
cm	centímetro
cm^{-1}	por centímetro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_0	concentração inicial do íon em solução
C-O	carboxila
D	porcentagem de eluição pelo adsorvente
D-R	Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
E	energia média de sorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
EAA/chama	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
ETA	Estação de Tratamento de Água
Fe	ferro
g	grama
g	gravidade
$g\ cm^{-3}$	grama por centímetro cúbico
$g\ mg^{-1}$	grama por miligrama

$\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	grama por miligrama por minuto
$\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$	grama por miligrama por meio minuto
h	hora
ha	hectare
Hg	mercúrio
IV	espectroscopia do infravermelho
$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Joule por mol por Kelvin
K	Kelvin
K_d	coeficiente de distribuição termodinâmico
K_f	constante de adsorção pelo modelo matemático de Freundlich
kg	quilograma
K_{id}	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
kJ mol^{-1}	quilojoule por mol
$\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	quilojoule por mol por Kelvin
K_L	intensidade de interação do íon com os sítios ativos do adsorvente pelo modelo de Langmuir
kV	quilovolt
K_1	constante de velocidade pelo modelo de pseudoprimeira ordem
K_2	constante de velocidade pelo modelo de pseudossegunda ordem
L	litro
ln	logaritmo neperiano
log	logaritmo
MEV	microscopia eletrônica de varredura
m	massa
mg	miligrama
mg g^{-1}	miligrama por grama
mg L^{-1}	miligrama por litro
min	minuto
min^{-1}	por minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
mol g^{-1}	mol por grama
$\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$	mol ao quadrado por Joule ao quadrado

mol L ⁻¹	mol por litro
M.S.	Ministério da Saúde
n	intensidade de adsorção e heterogeneidade do adsorvente pelo modelo matemático de Langmuir
nm	nanômetro
n°	número
pH	potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	ponto de carga zero
pK _{hidrólise}	potencial de hidrólise
Q _d	Capacidade máxima de adsorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
Q _{eq}	quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q _{eq} (exp.)	valor experimental da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q _{eq} (calc.)	valor calculado da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q _m	capacidade máxima de adsorção pelo modelo matemático de Langmuir
Q _t	quantidade de íons adsorvida no tempo t
R	constante universal dos gases
R _L	parâmetro de equilíbrio pelo modelo matemático de Langmuir
R ²	coeficiente de determinação
rpm	rotação por minuto
t	tempo
T	temperatura
UEL	Universidade Estadual de Londrina
Unioeste	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	volume
VMP	valor máximo permitido
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia

%	porcentagem
°C	graus Celsius
<	menor
>	maior
ε	potencial de Polanyi

CASARIN J. ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO A CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BIORRECORRENTE Marechal Cândido Rondon, 2014. 150 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

O presente trabalho propõe a utilização da casca de *Bertholletia excelsa* HBK, um resíduo do beneficiamento da castanha do Brasil, como biorrecorrente na remoção dos íons metálicos cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu) e zinco (Zn) de águas contaminadas, como alternativa aos métodos convencionais de tratamento existentes. Assim, após a caracterização do biorrecorrente por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foram realizados testes de adsorção objetivando determinar as condições ideais de pH, massa de adsorvente e tempo de contato para o processo de adsorção. A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos de pseudoprima ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A partir dos resultados obtidos, foram construídas as isotermas de adsorção para cada metal, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Visando comparar este biorrecorrente com um adsorvente comercial, foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado. Além disso, foram avaliados a capacidade de eluição dos materiais e a influência da temperatura no processo de adsorção dos metais em estudo pela casca de *B. excelsa* HBK. A caracterização do biorrecorrente por meio da MEV mostrou uma superfície rugosa, importantes características de adsorção. A partir do espectro de IV foi possível identificar compostos como a lignina e celulose, os quais favorecem o processo de adsorção. O pH_{PCZ} obtido foi de 4,4. Os testes de massa demonstraram que 12 g L^{-1} do biorrecorrente são suficientes para uma remoção eficiente dos íons metálicos Cd, Pb e Cr em solução, e de 8 g L^{-1} para os íons Cu e Zn. Com relação aos valores de pH da solução, não houve diferença entre eles, sendo que testes futuros foram desenvolvidos em condição de pH 5,0. O tempo para que o sistema atingisse o equilíbrio entre os metais estudados foi 60 min. O modelo cinético de pseudoprima ordem foi o que melhor se ajustou ao processo cinético, sugerindo desta forma que o principal passo limitante para a adsorção destes íons metálicos pode ser a adsorção química. As isotermas de equilíbrio foram obtidas com base nas condições ótimas pré-estabelecidas para cada metal e os ajustes matemáticos foram realizados por meio dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os modelos matemáticos que melhor se ajustaram para a adsorção em casca de castanha do Brasil foram Dubinin-Radushkevich para o Cr e Cu, Freundlich para Cr e Langmuir para todos os íons estudados, podendo assim estimar o parâmetro capacidade máxima de adsorção (Q_m) fornecido por este modelo, sendo $Cr = 12,69 > Pb = 10,77 > Cd = 7,45$, $Zn = 4,86$ e $Cu = 3,92 \text{ mg g}^{-1}$. O valor negativo de variação de energia livre (ΔG) obtido por meio dos estudos termodinâmicos para a adsorção dos metais Cd, Cr, Zn e Cu é uma indicação de um processo espontâneo e favorável, no caso do Pb^{2+} , os valores de ΔG demonstraram que a reação não é espontânea. Os resultados mostraram que o biorrecorrente proveniente da casca de castanha do Brasil pode constituir uma alternativa sustentável de baixo custo, por não ter sofrido tratamento prévio e por se tratar de um coproduto na remoção dos íons metálicos presentes em águas.

Palavras-chave: biorrecoreção, contaminação hídrica, metais pesados, *Bertholletia excelsa* H.B.K., sustentabilidade.

ABSTRACT

The present work proposes the use of the bark of *Bertholletia excelsa* HBK, a residue of the beneficiation of Brazil nut, as biosorbente in removal of metal ions toxic cadmium (Cd), lead (Pb), chromium (Cr), copper (Cu) and zinc (Zn) of contaminated water, as an alternative to conventional methods of available treatments. The characterization of biosorbent was performed by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and the point of zero charge (pH_{PCZ}). After that, adsorption tests were performed aiming to determine the ideal conditions of pH, mass of adsorbent and contact time for the adsorption process. The adsorption kinetics was evaluated by the models of pseudo first model, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion. From the obtained results, isotherms of adsorption were built for each metal, which were linearized as mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. To compare the natural adsorbents with a commercial adsorbent were performed comparative studies with the activated coal. In addition, we evaluated the ability of desorption of the materials and the influence of temperature on adsorption process of metals under study by bark of *B. excelsa* HBK. The characterization of biosorbent through SEM showed a roughness surface, showing important characteristics of adsorption. From the FT-IR was possible identify compounds such as lignin and cellulose, which favour the adsorption process. The pH_{PCZ} obtained was 4.1. The tests of mass demonstrated that 12 g L^{-1} of biosorbente are sufficient for an effective removal of metal ions Cd, Pb and Cr in solution, and 8 g L^{-1} for the ions Cu and Zn. With respect to the pH values of the solution, there was no difference among them, being that the higher removed quantity obtained at pH 5.0. The time for dynamic equilibrium was found at 60 minutes. The application of kinetic models suggests the limiting factor for the adsorption of these metal ions may be the chemisorption. The equilibrium isotherms were obtained based on pre-established optimal conditions for each metal and the mathematical adjustments were performed by mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The mathematical models that best adjusted for adsorption in bark of Brazil nut was Dubinin-Radushkevich for Cr and Cu, Freundlich and Langmuir for Cr for all the ions studied, and thus estimate the parameter maximum capacity of adsorption (Q_m) provided by this model, being Cr = 12.69; Pb = 10.77; Cd = 7.45, Zn = 4.86 and Cu = 3.92 mg g^{-1} . The negative value for variation of free energy (ΔG) obtained by means of thermodynamic studies for adsorption of metals Cd, Cr, Cu and Zn is an indication of a spontaneous process and favorable, in the case of Pb^{2+} , the values of ΔG reported that there was no absorption of energy for the formation of products, so that the reaction is not spontaneous. The results showed that the biosorbent from bark of Brazil nut may constitute a sustainable alternative for low cost, by not having suffered prior treatment and because it is a dried grape byproduct in removal of metal ions present in waters.

Keywords: biosorption, water contamination, heavy metals, *Bertholletia excelsa* H.B.K., sustainability.

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. INTRODUÇÃO

A remoção dos contaminantes metálicos de fluxos de corpos hídricos é atualmente uma das questões ambientais mais importantes que estão sendo investigadas. Ambientalistas estão preocupados principalmente com a presença de metais, devido à sua alta toxicidade, efeito carcinogênico ou mutagênicos, bioacumulação e posterior ampliação tornando-os inevitáveis, mesmo em concentrações muito baixas (NAJA et al., 2010; GOLDFRANK, 2001).

Várias tecnologias de tratamento foram desenvolvidas para remover íons metálicos a partir de águas residuais e outros efluentes industriais. Estes incluem o processamento da filtração por membrana, precipitação química, a coagulação, a troca iônica e a adsorção (MADAENI e MANSOURPANAH de 2003; KADIRVELU e GOEL, 2007). No entanto, estes métodos podem envolver custos operacionais elevados, além de produzir grande volume de lodo, que gera outro problema - de eliminação/destinação, dos resíduos gerados na precipitação química e coagulação. Neste contexto, o processo de adsorção pode ser útil para a remoção de íons metálicos tóxicos de corpos hídricos.

As principais vantagens da adsorção comparada a métodos de tratamentos convencionais incluem: baixo custo, alta eficiência, minimização do lodo químico, regeneração do biossorvente e possibilidade de recuperação de metal (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; DEMIRBAS, 2008).

Recentemente, a atenção foi desviada para os subprodutos ou resíduos provenientes da agricultura e indústrias de alimento. Tais materiais constituem uma excelente alternativa para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (AHALYA et al., 2003; DEMIRBAS, 2008).

Diversos autores vêm pesquisando biossorventes alternativos para remoção de íons metálicos pesados de soluções contaminadas, como por exemplo: cascas de banana e laranja (ANNADURAI, et al., 2002), casca de cacau (MEUNIER, et al., 2003); casca de arroz (MONTANHER, et al., 2005); massa seca de *Eichhorniacrassipes* (GONÇALVES Jr. et al., 2009); conchas de mexilhão (PEÑA-RODRÍGUEZ, et al., 2010), bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e modificado (DOS SANTOS, et al., 2011).

O processo adsorptivo é bem avaliado quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do íon metálico que é adsorvido por unidade de massa do bioissorvente e a concentração do íon em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura (SALEHIZADEH e SHOJAOSADATI, 2003).

Dentre as biomassas passíveis de se tornar um bioissorvente, encontram-se os resíduos agroindustriais de castanhas do Brasil (*Bertholletia excelsa* HBK). Segundo dados do IBGE (2011), a produção de castanhas vem aumentando e isto pode ser devido ao incentivo da coleta extrativista na região amazônica (APIZ, 2008).

A *Bertholletia excelsa* HBK é uma árvore nativa da região amazônica e seu fruto, o ouriço, contém sementes que possuem no seu interior uma amêndoa apreciada no mundo inteiro (BARBEIRO, 2012). As amêndoas da castanha do Brasil são muito nutritivas, servindo de alimento a animais e ao homem, que coleta, comercializa e os consome.

Porém, pouco se conhece sobre o aproveitamento dos resíduos da castanha do Brasil, visto que este material contém em sua composição quantidades significativas de sílica, sendo um material que não pode ser utilizado como matéria orgânica ou para fins energéticos.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de cascas de castanha do Brasil como adsorvente natural, mediante o estudo de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção dos íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) em soluções fortificadas monoelementares, buscando simular corpos hídricos contaminados com estes íons metálicos.

O efetivo aproveitamento de resíduos dessa espécie nativa pode estimular a sua preservação, contribuindo com a manutenção da biodiversidade e colaborando com a prática do manejo sustentável.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Castanha do Brasil - *Bertholletia excelsa* H.B.K.

Uma das plantas mais importantes da Amazônia é a castanha do Brasil (*Bertholletia Excelsa* HBK) (NYBG, 2013). As sementes comestíveis da espécie é frequentemente citada como o mais importante produto de reservas extrativistas na Amazônia, gerando sustento a população e, por não exigir o aniquilamento de suas matrizes, sustentabilidade a floresta.

A castanheira do Brasil (Figura 1) é considerada a “rainha” da Floresta Amazônica pela beleza e esplendor que apresenta, é uma árvore que pode atingir até 50 m. (BRASIL, 2002). De acordo com Wadt e Silva (2008), por ser uma espécie de vida longa, pode chegar até 1.000 anos.



Figura 1. Castanha do Brasil

Fonte: APIZ, 2008.

Seu nome científico, *Bertholletia excelsa* H.B.K., vem da descrição de Humboldt, Bompland e Kunth, em 1808, quando denominaram a árvore majestosa da floresta. A castanha do Brasil é classificada taxonomicamente da seguinte forma: Angiospermae; Classe: Dicotiledônea; Família: Lecythidaceae; Gênero: *Bertholletia*; Espécie: *excelsa* (NYBG, 2013).

A família das Lecythidaceae Neotropicais abrangem 197 espécies descritas em 11 gêneros, distribuídos desde o sul do México até o sul do Brasil. Entretanto a espécie mais conhecida é a *Bertholletia excelsa* HBK (MORI E PRANCE, 1990). O parente mais próximo da *B. excelsa* é comumente referidos no vernáculo como o grupo Jarana (MORI E PRANCE, 1990).

A castanheira do Brasil é uma planta semidecídua, heliófila e é originária exclusivamente da Floresta Amazônica (EMBRAPA, 2009). As castanheiras do gênero *Bertholletia* ocorrem em toda a região amazônica, principalmente na Bolívia, Brasil e Peru, ocupando uma área total estimada em 325 milhões de hectares, no entanto, as formações mais compactas ocorrem no Brasil (TONINI e ARCo – VERDE, 2004). A cultura da castanha é uma das espécies mais importantes da exploração extrativista (LOURERO, et al., 1979; SIMÕES, 2004).

Bertholletia excelsa H.B.K. tem vários nomes populares: castanha verdadeira, castanheira, castanha do Pará, castanha do Maranhão, Brazil nut, Pará nut, (LOUREIRO, 1979; DONADIO, 2002; BONELI 2001). Porém, para efeito de comercialização, a castanha do Pará foi classificada pelo Ministério da Agricultura e regulamentada pela portaria nº 5.975, de 30 de novembro de 2006 como castanha do Brasil (BRASIL, 2006).

Segundo Pennacchio (2006), trata-se de uma espécie encontrada em solos pobres, desestruturados, drenados e argilosos ou argilo arenosos. Aliado a este fato, esta essência não é encontrada em áreas com drenagem deficiente, nem em solos excessivamente compactados, adaptando-se bem em terras firmes e altas. Cresce naturalmente em clima quente e úmido, em áreas com precipitação média entre 1500 a 2800 mm/ano, áreas com grande período sem água.

A castanheira, ao lado de outras de outras essências florestais, é uma excelente alternativa para reflorestamento de áreas degradadas de pastagens ou de cultivos anuais, tanto para a produção de frutos como para a extração de madeira (MÜLLER, 1995). Porém, a madeira, apesar de muito boa para forros, paredes e soalhos, não tem uso constante devido a seus frutos possuírem maior valor comercial (SILVA, et al., 1977), e em razão de estar protegida pela lei através da portaria nº 5.975, de 30 de novembro de 2006 (BRASIL, 2006), que dispõe sobre a exploração das florestas primitivas e demais formas de vegetação arbórea na Amazônia.

Serrano (2005) descreve o fruto da castanheira como um pixídio imperfeito, lenhoso, vulgarmente denominado de ouriço, extremamente duro constituído de células pétreas, parte

superior com uma região diferenciada, correspondendo à zona calicar. O líber da casca fornece fibras para cordoaria, após a retirada das sementes, é usado na confecção de peças de artesanato (Figura 2) (BONELLI, et al., 2001).

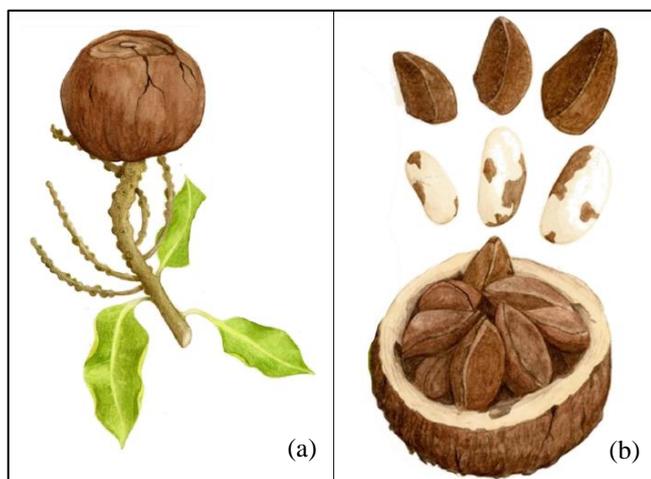


Figura 2. Ouriço (a) e castanhas da *Bertholletia excelsa* HBK (b).

FONTE: Barbeiro (2012).

A árvore pode produzir aproximadamente 300 a 1000 destas vagens de frutos, dependendo da idade da castanheira (BONELLI et al. 2001).

Dentro de cada cápsula de frutas há 12 a 25 castanhas com casca individual (Bonelli, et al., 2001) e dentro das sementes as amêndoas, principal produto da castanha do Brasil. Suas amêndoas são muito apreciadas internacionalmente devido ao seu alto valor nutritivo, podendo ser consumidas *in natura* ou em mistura com outros alimentos, constituindo um dos principais produtos de exportação da Amazônia (WADT e SILVA, 2008).

2.1.2. Aspectos nutricionais das amêndoas da castanha do Brasil

A Tabela 1 mostra os principais componentes nutricionais da amêndoa da castanha do Brasil.

Ao analisar os dados expostos na Tabela 1, é possível constatar o elevado valor calórico dessa oleaginosa nas diversas pesquisas apresentadas, pelos respectivos autores, com valores próximos a 700 Kcal, derivados da alta concentração lipídica dessa amêndoa, em torno de 65 gramas por 100 gramas de amostra.

Tabela 1 - Composição nutricional da amêndoa *in natura* de castanha do Brasil, resultados em 100 g de amostra integral.

Valor calórico (kcal)	Lipídios (g)	Proteínas (g)	Carboidratos (g)	Fibra Total (g)	Autores
666,0	65,9	14,4	11,0	2,1	Almeida (1963)
-	66,8	13,6	10,3	-	Andrade et al. (1999)
676,6	67,3	14,3	3,4	8,0	Souza e Menezes (2004)
-	66,7	29,9	0,7	-	Venkatashalam e Sathe (2006)
-	66,8	13,6	10,3	-	Moodley, et al. (2007)
695,7	65,3	18,2	8,7	4,9	Santos (2008)
680,2	61,0	15,6	17,1	7,8	Neto, et al. (2009)

Rica em proteínas, vitaminas, minerais e calorias, a castanha do Brasil é considerada a carne do reino vegetal. As nozes contêm de 12% a 17 % de proteína, com todos os aminoácidos essenciais (BONELLI, et al., 2001). Em comparação, a carne bovina tem em tomo de 26 % a 31 % de proteína. A castanha do Brasil tem cerca de metade do teor de proteína e o dobro de calorias da carne.

Ela contém minerais, tais como fósforo (P) e potássio (K) , e vitaminas A, B e C. Além disso, 100 g de castanha do Brasil compreende 61 g de gordura , 2,8 mg de ferro (Fe), 180 mg de cálcio (Ca) e 4,2 mg de zinco (Zn), sendo altamente energética, pois fornece 680 cal/100g (COSTA, 1991). Os seus principais ácidos graxos são o palmítico, o oléico e o linoleico (DONADIO, 2002).

As amêndoas da castanha são ricas em bário, bromo, cobalto, célio, magnésio, níquel, rubídio e, principalmente em selênio (MANJUSHA, et al., 2007; DUMONT, et al, 2006).

O selênio (Se), é um nutriente essencial para os seres humanos e outros animais, sendo necessário para o bom funcionamento de enzimas envolvidas na defesa, apresenta papel como um antioxidante para a prevenção de doenças relacionadas à idade, como câncer e doenças cardiovasculares, auxilia o metabolismo do hormônio da tiróide, e controle das reações redox intracelular (ATSDR, 2003). Este micromineral está relacionado ao aminoacido metionina, formando a seleniometionina, considerada por Kannamkumarath, et al. (2005) a sua forma biodisponível.

2.1.2. Produção mundial de castanha do Brasil

A produção mundial de castanha estimada é apresentada na Figura 3, que mostra os maiores produtores mundiais (FAOSTAT, 2011).

O Brasil é nº 2 no ranking mundial de produção de castanha do Brasil, sendo responsável por 38,2 % da produção mundial. O primeiro neste ranking é a Bolívia, com 45,85% de toda a produção mundial.

Os principais países importadores das sementes ou amêndoas são Estados Unidos, Alemanha, Espanha e França (FAOSTAT, 2011).

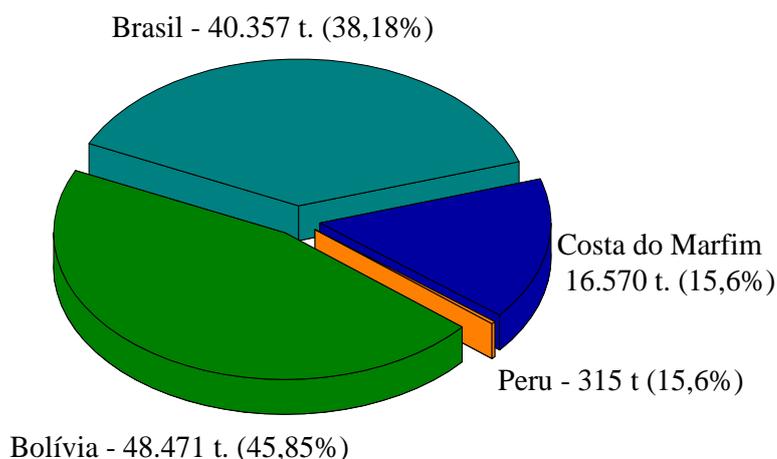


Figura 3. Participação dos principais países na produção mundial de castanha do Brasil.

Fonte: FAOSTAT, 2011. Consultado em 27/11/2013.

Segundo Tonini (2007), as florestas com castanheiras cobrem uma superfície de aproximadamente 325 milhões de hectares na Amazônia, com a maior parte distribuída entre o Brasil (300 milhões), a Bolívia (10 milhões) e o Peru (2,5 milhões). A Bolívia domina o mercado da castanha, não só em quantidade exportada, mas também em tecnologia, níveis sanitários e, principalmente, valor agregado (COSLOVSKY, 2005).

2.1.3. Produção nacional de castanha do Brasil

No Brasil, castanheiras são encontradas em todos os estados da Amazônia Legal, incluindo os estados de Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins e

parte do estado do Mato Grosso, sendo que os maiores produtores são os estados do Acre, Amazonas e Pará (Figura 4) (LORENZI, 2000; IBGE, 2012).

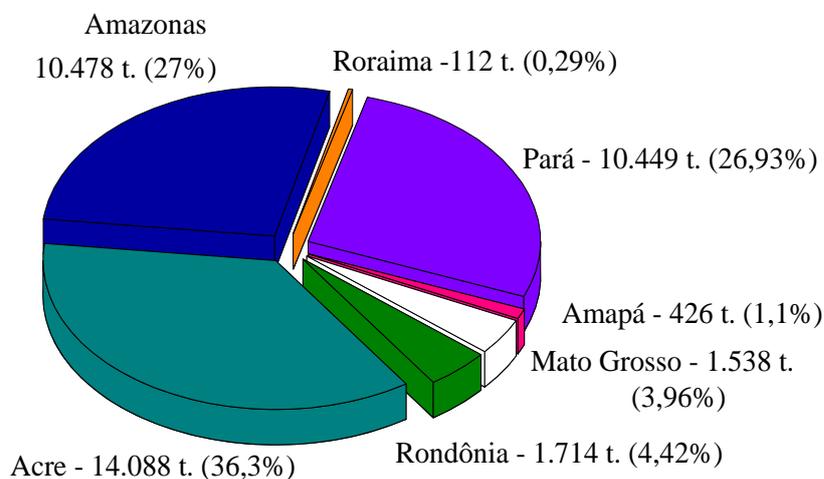


Figura 4. Participação dos principais estados na produção nacional de castanha do Brasil.

Fonte: IBGE, 2012. Consultado em 24/01/2014.

O período de safra da castanha do Brasil varia nos diversos estados da Amazônia: no Acre, os frutos caem de dezembro a fevereiro; no Pará, entre janeiro e abril. No Amapá, a safra compreende os meses de janeiro a maio; no Amazonas, de dezembro a abril; em Mato Grosso, do mês de outubro a março (PINTO, et al. 2010).

2.1.4. Aspectos produtivos da castanha do Brasil

Apesar de a castanheira fornecer diversos produtos e subprodutos, as amêndoas apresentam maior valor econômico por ser utilizada de muitas maneiras, *in natura*, para produção de óleos, leite, farinha de castanha, além de apresentar alto valor nutritivo, pela alta qualidade de seus aminoácidos (SOUZA, 2003).

A castanha passou, então, a desempenhar um papel fundamental na economia de vários estados, assumindo hoje o primeiro lugar na ordem dos produtos não-madeireiros

explorados no Acre, sendo responsável pela manutenção de milhares de famílias que vivem do modelo extrativista (IBGE, 2012).

Segundo Homma (2004) a exploração de castanha do Brasil, tornou-se a principal atividade econômica na região amazônica, desde o declínio da exploração de borracha. Esta atividade vem sustentando milhares de extrativistas e toda uma oligarquia decorrente dessa riqueza. A castanha se caracteriza como um produto com alta elasticidade na demanda; ou seja, se os preços aumentam a tendência é de que o consumo caia, pois os consumidores tendem a não comprá-la ou a procurar substitutos no grupo das castanhas (PENNACHIO, et al. 2004).

Segundo dados do IBGE, em 1990 o Brasil produzia 51.200 toneladas de castanha do Brasil, enquanto que em 2012 foram produzidas 38.805 toneladas. Já a exportação, que em 1997 foi de 14.600 toneladas, em 2012 foi de 10.400 toneladas. Segundo Pennachio, et al. (2004) a queda nas exportações, verificada nos últimos anos, é em virtude do fortalecimento do mercado interno. Com uma política brasileira de difusão do consumo interno, passou-se a exportar menos. O país já chegou a exportar, em 2008, 50% de sua produção e atualmente este número caiu para 27% do total coletado. Grande parte do destino da castanha do Brasil no mercado externo é para a composição do chamado mix de castanhas.

O Pará é o maior produtor brasileiro de castanha, seguido pelo Amazonas, que é o segundo. A Região Norte é responsável por 96,03% da produção nacional de castanha do Brasil, o que representa cerca de R\$ 30 milhões na economia local, com impactos diretos na vida de comunidades extrativistas, pequenos agricultores e populações indígenas (TONINI, 2007; IBGE, 2012).

Segundo Coslovsky (2005) o aumento no preço da castanha pode ser explicado pela estabilidade econômica do País, que promoveu certo crescimento de renda interna nos últimos anos. A criação de barreiras sanitárias, que visam um maior controle de qualidade dos produtos e o aumento no rigor para importação de castanha, por parte dos países europeus e Estados Unidos, exigiu um maior grau de organização em todas as etapas da produção da castanha do Brasil (COSLOVSKY, 2005). Isso proporcionou uma melhor qualidade em toda a cadeia produtiva e, deste modo, valorizou ainda mais o produto.

Além disso, os incentivos governamentais a produção e a sustentação de preços, através de programas como a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, Órgão ligado ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, outro incentivo dado à produção de castanha do Brasil, foi através do Ministério do Meio Ambiente (MMA) que

proporcionou apoio financeiro e técnico através do subprograma Projetos Demonstrativos (PDA) do Programa Piloto para Proteção das Florestas Tropicais do Brasil com recursos doados pelos países participantes do Grupo dos Sete - G7 (COMPAEB, 2002)

2.1.5. Cadeia produtiva da castanha do Brasil

Cada parte da castanheira pode originar diversos produtos e subprodutos, para isso elas passam por diferentes tipos de beneficiamentos e/ou processamentos. O conjunto desses “tratamentos” que transformam uma matéria-prima em um produto final forma a sua cadeia produtiva, sendo que os consumidores são o público-alvo de todos os subprodutos industrializados e também de grande parte dos subprodutos de menor valor agregado (APIZ, 2008).

A Figura 5 apresenta os agentes e a cadeia de produção de produtos da castanheira.

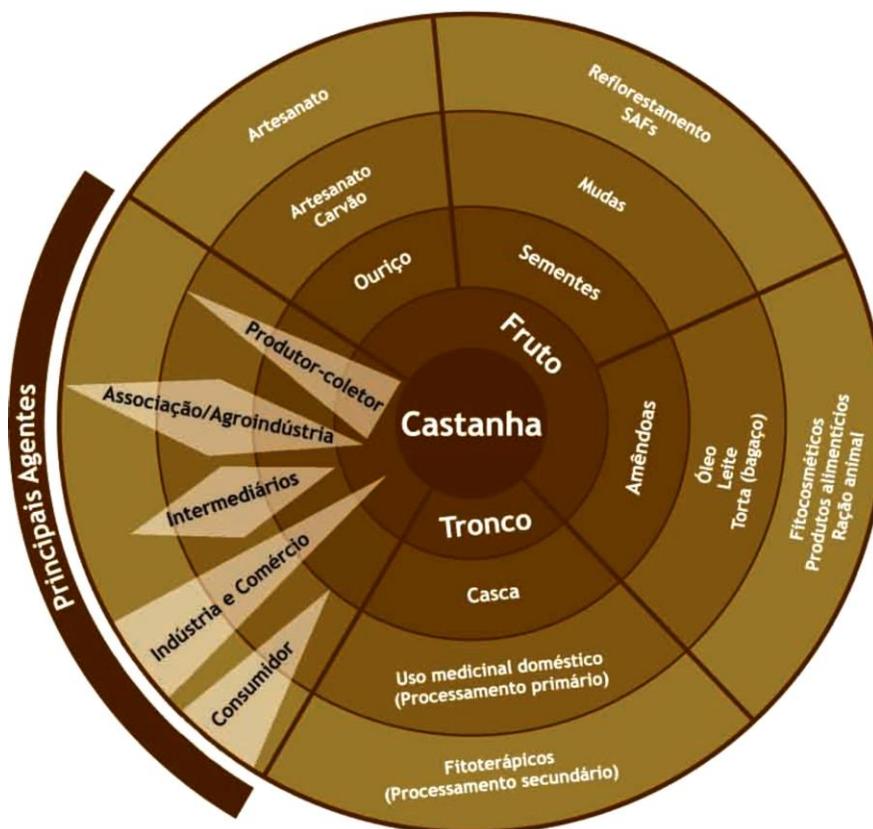


Figura 5. Agentes e cadeia de produção de produtos da castanheira

Fonte: APIZ (2008).

A cadeia de produção sustentável da castanha do Brasil é formada por várias etapas que são apresentadas a seguir e agrupadas em três diferentes momentos: a pré-colheita, a colheita e a pós-colheita ou beneficiamento (APIZ, 2008).

2.1.5.1. Pré colheita

As etapas da pré-colheita da castanha estão diretamente relacionadas ao planejamento do manejo. O mapeamento é um primeiro levantamento das principais informações de uma determinada área, como tamanho e localização dos castanhais, quantidade de árvores de castanha existentes, localização das aldeias, dos barracões de armazenamento, dos igarapés, rios, estradas etc (APIZ, 2008).

O mapeamento pode ser bastante simples como um desenho manual ou pode contar com apoio de instrumentos mais sofisticados como GPS, imagens de satélite ou fotografias aéreas. Normalmente, os coletores transcrevem essas informações em mapas de localização das castanhas, onde se baseiam para coletar as castanhas (Figura 6). Estas atividades de mapeamento e inventário das árvores de interesse e de limpeza das áreas irão facilitar as etapas seguintes de coleta e amontoamento dos frutos (ALECHANDRE, et al. 1998).



Figura 6. Coletores de castanha do Brasil analisando mapa de localização das castanheiras.

Fonte: APIZ, 2008.

2.1.5.2. Colheita

Os ouriços são abertos na floresta, no local em que foram amontoados, para reduzir o peso a ser transportado (Figura 7). Após a lavagem, as sementes deverão secar naturalmente, dispostas sobre mesas construídas para esse fim (Figura 8(c)) (PINTO et al., 2010).



Figura 7. Ouriços coletados e amontoados nas florestas.

Fonte: APIZ, 2008.

Quando secas, as castanhas são embaladas em sacos limpos e armazenadas em paióis ou barracões especificamente destinados a esse fim (Figura 8).



Figura 8. Barracões para armazenamento das castanhas do Brasil (a, b e d) e mesas para secagem das castanhas (c).

Fonte: APIZ, 2008.

As castanhas ficam então armazenadas até serem transportadas para agroindústrias, onde passarão por etapas adicionais de beneficiamento e/ou processamento ou até serem vendidas em seu estado atual de beneficiamento (APIZ, 2008; PINTO, et al. 2010)

2.1.5.3. Pós colheita ou beneficiamento agroindustrial

A castanha do Brasil é comercializada em grande escala dentro e fora do país sob duas formas principais: a castanha em casca, seca e polida, conhecida no mercado como castanha dry, e a castanha sem casca, que é a amêndoa. Ao chegar à unidade beneficiadora (usina, agroindústria), independentemente do produto final a ser gerado, a castanha passará pela recepção, limpeza e seleção (MACHADO, 2008).

Na recepção o lote de castanha que chega à unidade beneficiadora passa primeiramente por uma limpeza que visa remover restos de materiais (pedaços do ouriço, etc.) que não tenham sido removidos na(s) limpeza(s) realizada em campo; após é feita uma seleção que consiste na eliminação de castanhas em condições inadequadas e/ou deterioradas (mofadas, feridas, defeituosas etc.). Após essa seleção, as castanhas serão preparadas para serem vendidas com ou sem casca, seguindo etapas diferenciadas conforme o caso (APIZ, 2008; PINTO et al., 2010).

As castanhas que serão comercializadas com casca passarão pela desidratação, para reduzir a umidade das castanhas, polimento, que consiste na remoção das arestas (quinas e cristas) das castanhas, classificadas por tamanho (Figura 9), conforme definido pelo MAPA (BRASIL, 1976), e empacotamento, onde em geral, as castanhas com casca são embaladas em sacos de polipropileno, com capacidade para 60 quilos (VILHENA, 2004).

O processo de beneficiamento das castanhas comercializadas na forma de amêndoa é composto, no mínimo, pelas etapas de autoclavagem, onde as castanhas são submetidas a vapor d'água sob pressão, de modo que a amêndoa se “descole” da casca, facilitando o descascamento sem lhes causar danos (PINTO, et al. 2010).



Figura 9. Classificador cilíndrico rotativo para castanha com casca.

O método mais utilizado para a quebra das castanhas é o descascador manual (Figura 10), de estrutura simplificada e de fácil manuseio. Porém, já existem descascadores mecanizados para tal processo (Figura 11 (a)). Após passar descascadores mecanizados as amêndoas vão para uma esteira (Figura 11 (b)) onde é realizada uma seleção a fim de retirar pedaços e amêndoas danificadas após o descascamento, e depois de selecionadas as amêndoas seguem para a classificação por tamanho (Figura 11 (c)) (BRASIL, 1961; APIZ, 2008; MACHADO, 2008; PINTO, et al. 2010).



Figura 10. Descascamento das castanhas utilizando descascadores manuais.

Fonte: Fábio Bebiano Pereira (2013).

Após as amêndoas são secadas em estufa, onde terão sua umidade reduzida em torno de 4% a uma temperatura de 60°C a 70°C. Após secas, é realizada uma nova seleção onde as amêndoas quebradas poderão ser conduzidas até um triturador, sendo transformadas em farinha de

castanha, ou, até prensas, para a fabricação de óleo. As amêndoas inteiras serão classificadas e embaladas (APIZ, 2008; PINTO, et al. 2010).

A figura 12 apresenta um carrinho com bandejas para transportar as amêndoas até as estufas onde serão desidratadas.

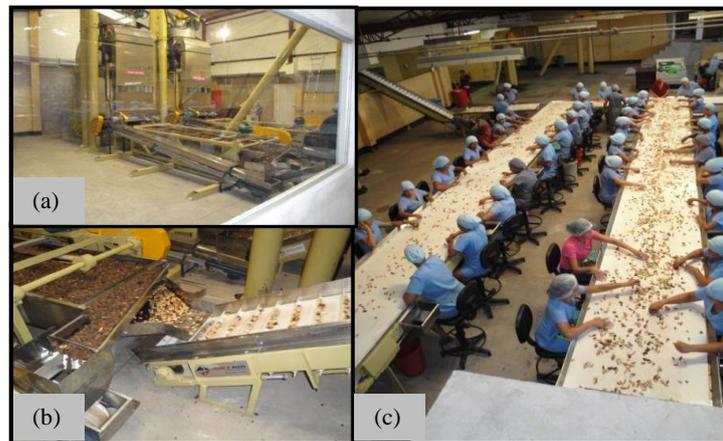


Figura 11. Sistema mecanizado para o descascamento das castanhas do Brasil (a e b) e seleção de refugos após o descascamento (c).

Fonte: Fábio Bebiano Pereira (2013).



Figura 12. Carrinhos com bandejas para desidratação das amêndoas.

Fonte: Fábio Bebiano Pereira (2013).

Estima-se que a produção dos resíduos de castanha seja elevada, pois considera-se que cada ouriço tenha um peso médio de 2,4 kg, sendo aproximadamente 1,0 kg de castanhas limpas e 1,4 kg de resíduos (biomassa residual), incluindo as cascas da castanha bruta.

2.2 Coprodutos agrícolas como biossorventes

A fim de ultrapassar a limitação que métodos convencionais de tratamentos impõem como custo elevado e alta geração de resíduos, novos materiais, como os biossorventes, têm sido o foco de pesquisas para a remoção de contaminantes de águas residuais. O processo de biossorção refere-se à utilização de sólidos de origem vegetal ou microorganismos para a retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido (MURALEEDHARAN, et al., 1991; PEHLIVAN, et al., 2009).

Materiais de origem biológica como os biossorventes possuem a capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos, óleos e corantes. Entre esses materiais estão os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), biomassas vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais pesados (NACKE, et al., 2013; SCHWANTES, et al., 2013; STREY et al., 2013).

A biomassa, no processo de adsorção, age como um permutador de íons de origem biológica. É particularmente a estrutura da parede celular da biomassa considerado responsável pelo fenômeno da adsorção (RAVIKUMAR, et al, 2005;. ALLEN, et al, 2005).

Processos, tais como: quimiossorção ou adsorção química, fisiossorção ou adsorção física, quelação, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície, ligação covalente e adsorção na superfície ocorrem durante a biossorção dos íons metálicos (BRADY e DUNCAN, 1994; DEMIRBAS, 2008).

As principais vantagens da biossorção sobre métodos de tratamento convencionais incluem baixo custo, visto que na maioria das vezes o material não necessita de um tratamento prévio, alta eficiência, eficácia em reduzir a concentração de íons de metais pesados para níveis muito baixos, minimização de lodos químicos e regeneração do biossorvente. Além disso, o metal pode ser desorvido e, em seguida, recuperado e se a

biomassa for abundante pode ser incinerada, eliminando assim a continuação do tratamento (AHALYA, 2003; DAS et al., 2008; DEMIRBAS, 2008; REDDY et al., 2010).

Uma aproximação conceitual para remoção de metais pesados por intermédio da biossorção é apresentada na Figura 13. Esses metais, tóxicos ao meio ambiente, têm origem nos efluentes industriais.

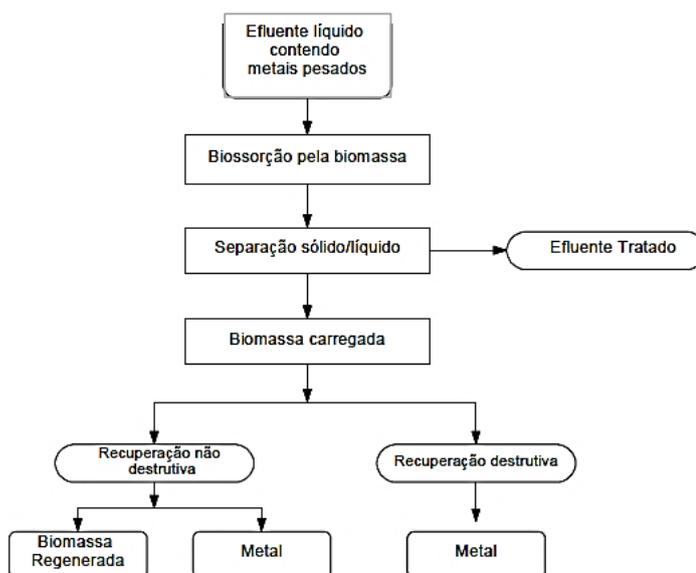


Figura 13. Esquema resumido da biossorção de metais pesados em soluções aquosas por biomassa.

Fonte: Benvindo da Luz et al., 2002.

Uma classe de biossorbentes estudada atualmente objetivando à adsorção de íons metálicos são os microorganismos como fungos e bactérias os quais, após sua utilização em diversos processos industriais, como alimentos por fermentação láctica, são descartados e estas biomassas de baixo custo podem ser utilizadas na retenção de contaminantes (SVECOVA et al., 2006).

Outros materiais de grande interesse para o processo de adsorção são os resíduos agroindustriais, sendo celulósico, são uma excelente fonte para a biossorção de metais. Eles possuem diferentes grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas, fenólicos, amins, acetamidas, etc que possuem afinidade com íons metálicos, de modo a formar quelatos de metais ou complexos (KAUR et al., 2012).

Desta forma, alguns biossorbentes como cascas de cacau (MEUNIER et al., 2003), bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e modificada na remoção de Pb e Cu (DOS SANTOS et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2011), cascas de banana e laranja (ANNADURAI et al.,

2002), farelo de arroz (MONTANHER et al., 2005), biomassa seca de aguapé (*Eichhorniacrassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), casca de amêndoa (DEMIRBAS et al., 2004), bagaço de cana (DOS SANTOS et al., 2011), casca de amendoim (EL-SHAFFEY, 2007), fungos (GHOSHA et al., 2009) dentre muitos outros estão sendo estudados.

Considerando as características e vantagens atribuídas ao processo de biossorção, a tentativa em encontrar novos materiais adsorventes que sejam tecnicamente e economicamente viáveis torna-se fundamental (DOS SANTOS et al., 2010).

Além disso, esses produtos de fácil acesso e custo reduzido podem minimizar a poluição urbana e ambiental gerada pela disposição de produtos agroindustriais, bem como diminuir os custos no tratamento de áreas contaminadas (SOUSA et al., 2007).

O processamento da castanha do Brasil gera quantidades significativas de resíduos que não tem um destino adequado. Nos resíduos sólidos encontra-se basicamente a casca da castanha. Ainda não existem trabalhos que tenham estudado a capacidade adsorptiva da fração sólida dos resíduos da industrialização da castanha do Brasil no âmbito da sua utilização como biossorventes de corpos hídricos contaminados.

2.3 Contaminação de recursos hídricos

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com distintas finalidades, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aquicultura e a harmonia paisagística (TUNDISI, 2008). No entanto, nas últimas décadas, esse precioso recurso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem, o que acaba resultando ameaça para a própria sobrevivência da humanidade, visto que este recurso estende-se a muitas plantas e animais (KAFI e BALENDARI, 2002)

A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano (ABRASCO, 2012)

Segundo alguns pesquisadores, a crise por recursos hídricos é muito mais de gerenciamento do que uma crise real de escassez (ROGERS et al., 2006), ou seja, é resultado de um conjunto de problemas ambientais agravados com outros problemas relacionados à economia e ao desenvolvimento social (GLEICK, 2000). Para Somlyody & Varis (2006), o agravamento e a complexidade da crise da água decorrem de problemas reais de gestão ainda

setorial e de resposta a crises e problemas sem atitude preditiva e abordagem sistêmica, como políticas públicas voltadas para a sua preservação.

Analisando a história de portarias que regulam os parâmetros de potabilidade da água brasileira é possível observar um aumento dos parâmetros para serem monitorados, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Portarias que regulam os parâmetros de potabilidade da água brasileira nos últimos anos.

Norma de potabilidade da água	Quantidade de produtos químicos permitidos			
	Agrotóxicos	Produtos químicos inorgânicos (metais pesados)	Produtos químicos orgânicos (solventes)	Produtos químicos secundários da desinfecção domiciliar
nº 56/MS/1977	12	10	0	0
nº 36/MS/1990	13	11	7	2
nº 518/MS/2004	22	13	13	6
nº 2.914/MS/2011	27	15	15	7

Fonte: Abrasco, 2012.

A ampliação do número de substâncias químicas listadas na Portaria que define os critérios de qualidade da água para o consumo humano reflete, ao longo do tempo, a crescente poluição do processo produtivo industrial que utiliza metais pesados e solventes, do processo agrícola que usa dezenas de agrotóxicos e fertilizantes químicos e da poluição residencial que utiliza muitos produtos na desinfecção doméstica. Esta ampliação pode levar a uma cultura de naturalização e conseqüente banalização da contaminação, como se esta grave forma de poluição fosse legalizada.

Entende-se que as necessidades de saúde da população estão ligadas, por exemplo, a precariedade do sistema de água e de esgotos sanitários e industriais; o uso abusivo de defensivos agrícolas; erosão e desproteção dos mananciais; e os níveis de poluição e contaminação hídrica, atmosférica, do solo, do subsolo e alimentar.

Segundo Tundisi (2008) esses problemas apresentam dimensões em âmbito local, regional, continental e planetário e contribuem para o aumento e exacerbação das fontes de contaminação, alteração das fontes de recursos hídricos – mananciais – com escassez e diminuição da disponibilidade; aumento da vulnerabilidade da população humana em razão de contaminação e dificuldade de acesso à água de boa qualidade (potável e tratada).

Existem várias formas de contaminação dos recursos hídricos, como por exemplo, a contaminação por efluentes industriais, decorrente das matérias-primas e dos processos industriais utilizados, podendo ser complexa, devido à natureza, concentração e volume dos resíduos produzidos (NAJA et al., 2010; GOLDFRANK, 2001) e a contaminação por resíduos agrícolas, que gera a degradação dos mananciais, principalmente, devido ao aumento do uso de fertilizantes e agroquímicos contendo metais (GONÇALVES Jr. et al, 2009).

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica (ARAYA, et al. 2009). Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema.

Os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente, mesmo que não haja ação antrópica o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades humanas (ALLEONI et al., 2005). O intemperismo e a lixiviação do solo são exemplos de processos naturais que geram o aparecimento de metais pesados na água, todavia a extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e descarte de lodo de esgoto são atividades antrópicas associadas à contaminação do meio ambiente por tais metais (GUILHERME et al., 2005).

Os corpos de água são grandes sítios de depósitos de metais pesados devido ao fato de rios e córregos atravessarem áreas agrícolas onde pesticidas e fungicidas são usados (OKOYE et al., 2010). Esses produtos agrícolas possuem em sua composição, além dos elementos desejáveis, também, em geral, metais como Cd, Pb e Cr (GONÇALVES Jr e PESSOA, 2002), que podem ser provenientes de descarte indiscriminado de lixo industrial comercializado, como fertilizantes contendo micronutrientes, o que é um fato preocupante, já que esses elementos persistem no solo, sendo fonte de contaminação de metal pesado para o meio ambiente (GONÇALVES Jr. et al., 2011; GONÇALVES Jr. et al., 2000). Além disso, corpos d'água recebem metais pesados por meio de despejos industriais e descarga direta de efluentes (OKOYE et al., 2010).

Diante disto, pode-se observar que a qualidade das águas vem sendo degradada de uma maneira alarmante e esse processo pode logo ser irreversível, sobretudo nas áreas mais

densamente povoadas dos países emergentes, como o Brasil (SCHWARZENBACH et al., 2006).

2.3.1 Legislação

O surgimento de conflitos em torno da disponibilidade e qualidade dos mananciais hídricos levou a sociedade a cobrar novos arranjos legais, tanto na esfera federal como estadual, para melhor gerenciamento desses recursos (SANTOS e OLIVEIRA, 2007).

Na década de 1980 surgem legislações para estabelecer os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, sendo que nas décadas passadas as legislações ambientais aplicavam preferencialmente aspectos de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água.

Somente em dezembro de 2000, por meio da Portaria nº 1.469 (BRASIL, 2000), o Ministério da Saúde (M.S.) estipulou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano, mas. A partir desta portaria, advém outra, a Portaria nº 518/2004 do M.S., 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).

No ano de 2005 a Resolução CONAMA nº 357, de 17/03/2005, veio revogar a Resolução nº 20, de 1986 (BRASIL, 1986) que dispunha sobre a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelecia condições e padrões de lançamentos de efluentes, para dispor sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecer as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005).

Porém, no dia 14 de dezembro de 2011 o M.S. publicou no Diário Oficial da União a Portaria nº 2.914 de 12/12/2011, que revoga e substitui integralmente a Portaria nº 518 do M.S., contudo, a Portaria nº 2.914 não altera os VMP para os metais em estudo (BRASIL, 2011b). Uma nova 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. A Resolução do CONAMA nº 430 não substitui os padrões de potabilidade para águas de classe 3 (BRASIL, 2011a).

Estas resoluções objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental, contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro.

Ambas as legislações atribuem limites para a presença de diversas substâncias tóxicas nos recursos hídricos brasileiros, dentre eles os metais pesados tóxicos.

Na Tabela 3, pode-se comparar os valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb, Cr, Cu e Zn tanto para Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA quanto para a Portaria nº 2.914 M.S. em águas de Classe 3, que são aquelas destinadas ao abastecimento para o consumo humano.

Tabela 3. Valores máximos permitidos de Cd, Pb, Cr, Cu e Zn em águas segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (Classe 3), Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (M.S.) e Resolução nº 430 do CONAMA.

Metais Pesados Tóxicos	CONAMA nº 357	Portaria nº 2.914 M.S.	CONAMA nº 430
	(2005)	(2011)	(2011)
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(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 III	-	-	1,0
Cr VI	-	-	0,01
Cr total	0,05	0,05	-
Cu	0,013	2	1,0
Zn	5	5	5,0

Apesar de existir o conhecimento das legislações mencionadas acima, as diretrizes precisam estar inseridas nas várias etapas dos procedimentos de outorga do direito de uso das águas, na elaboração dos Planos de Recursos Hídricos e na efetivação do sistema de cobrança pelo uso das águas, para serem colocadas em prática e não serem excluídas do cotidiano do gerenciamento hídrico (MACHADO, 2002).

Porém, sabe-se que somente a exigência formal da legislação brasileira não é suficiente para que essas Leis sejam cumpridas. Vários recursos hídricos certamente já foram usados para fins de despejo de resíduos que contêm metais pesados tóxicos, por isso há a necessidade de elaboração de pesquisas e trabalhos que visam remediar e descontaminar a água independente de seus diversos fluxos.

Os íons metálicos mais comumente encontrados nos efluentes são: Cr, Ni, Mn, Hg, Cd, Pb, Cu e Zn (AYYAPPAN et al., 2005). A introdução desses elementos na água promove a desapropriação desse recurso para o consumo em função da alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações, ocasionando sérios

transtornos à saúde humana e ao meio ambiente (IBRAHIM et al., 2010; PEHLIVAN et al., 2008).

2.4 Metais pesados

Os metais pesados são os elementos químicos que tem massa específica maior que 5 g cm⁻³ ou que possuem número atômico maior que 20 (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000). Segundo Duffus, (2002) são também denominados elementos traço, quando em menores concentrações no ambiente ou nos seres vivos.

Os metais pesados podem ser classificados como essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Mn, Cr³⁺ e Co) por serem necessários para o funcionamento de algumas rotas metabólicas, sendo indispensáveis para o desenvolvimento das plantas (GONÇALVES Jr. et al, 2009); benéficos (Co, Ni e V), que colaboram com o desenvolvimento das plantas, sendo que sua falta não é considerada um fator limitante, e os metais não essenciais ou tóxicos (Cd, Cr⁶⁺, Hg, Pb e As) que não têm importância nutricional, ao contrário, são extremamente tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos, até em baixas concentrações, (GONÇALVES Jr. et al., 2000; KAZEMIAN e MALLAH, 2008; PICARDO et al, 2009). Vale ressaltar que mesmo sendo essenciais ou benéficos, quando em concentrações acima da necessária podem tornar-se tóxicos, ou exercerem efeitos sobre a saúde, conforme Figura 14.

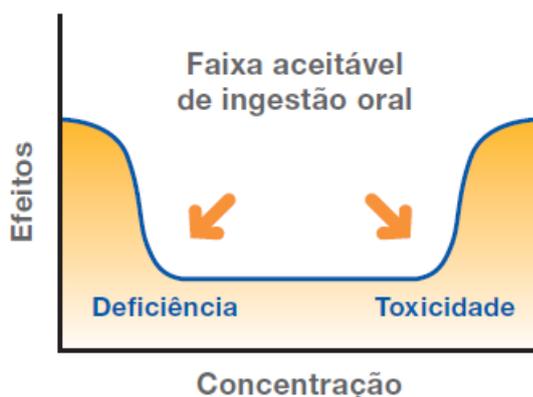


Figura 14. Curva genérica de deficiência, toxicidade e faixa aceitável de ingestão oral para um elemento essencial ou benéfico.

Fonte: Araya, et al. 2009.

Os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente, mesmo que não haja ação antrópica o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais

quanto por atividades humanas (MUNIZ, 2006). O intemperismo das rochas, a lixiviação de solos e atividade vulcânica são exemplos de processos naturais que geram o aparecimento de metais pesados na água e no solo (ALLEONI et al., 2005; GUILHERME et al., 2005).

No entanto, os seres humanos, contribuem para a introdução de metais no ambiente devido a uma variedade de atividades na qual estes metais são utilizados, como para a extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e descarte de lodo de esgoto (NAJA et al., 2010; GOLDFRANK, 2001)

Outra atividade antrópica associada a contaminação do meio ambiente por metais, e que vem sendo observado nos últimos anos, é um aumento expressivo na utilização de fertilizantes em áreas agrícolas (ABRASCO, 2012). Estes produtos podem vir a possuir uma composição além da desejável: elementos metálicos como Cd, Pb e Cr (GONÇALVES Jr. e PESSOA, 2002), os quais podem ser provenientes do descarte indiscriminado de lixo industrial comercializado como fertilizante contendo micronutrientes, o que é preocupante, já que esses elementos persistem no solo, sendo fonte de contaminação de metais pesados para o meio ambiente (GONÇALVES Jr. et al., 2011; GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Tais resíduos podem ser absorvidos por vegetais e animais, causando intoxicações crônicas em todos os níveis da cadeia alimentar (GOLDFRANK, 2001;). Após uma intoxicação crônica, alta exposição a produtos tóxicos, o paciente dificilmente poderá voltar as suas condições normais de vida (FLORA, et al, 2007).

2.4.1. Cádmio (Cd)

O Cd é considerado um metal pesado por apresentar número atômico 48 e densidade $8,642 \text{ g cm}^{-3}$ (DIAS et al., 2001). É um dos mais nocivos à saúde em virtude de sua alta toxicidade, mesmo em doses relativamente baixas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011).

O cádmio (Cd) à temperatura ambiente (25°C) se apresenta no estado sólido, possui número atômico 48 e massa atômica 112,411g. Este elemento pertence ao grupo dos metais de coloração cinza prateada metálica e está disponível em diversas formas incluindo folha, grânulo, pellet, pó, bastão, fio, dentre outras. É um metal macio, altamente tóxico, que pode ser facilmente cortado com uma faca, sendo em sua maior parte produzido como subproduto

da extração de zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) (BRADY & HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2005).

O Cd é amplamente utilizado em revestimento de materiais, pigmento de tintas e na indústria plástica (DIAS et al. 2001). Em vista disso os países que se destacam entre os maiores consumidores deste metal (cerca de 80% da utilização mundial) estão os países industrializados, como os Estados Unidos, o Japão, a Bélgica, a Alemanha, a Grã-Bretanha e a França (TENÓRIO E ESPINOSA, 2011).

Em 1991, a produção mundial era 21.000t, em 2004 se reduziu a 16.000t e atualmente, com a entrada na China e Índia no cenário mundial, a produção mundial se mantém equilibrada na ordem de 20.000 t, principalmente, produzindo baterias de Ni-Cd (VULCAN, 2009).

Segundo a lista de prioridades de Substâncias Perigosas, anunciadas pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças, o Cd é um dos 10 principais metais tóxicos (ATSDR, 2007). No ser humano pode afetar os sistemas de órgãos cardiovasculares, sistema digestivo, sistema nervoso, sistema reprodutivo e respiratório (MATÉS, et al. 2012).

Em plantas níveis tóxicos deste elemento podem levar à desnaturação de proteínas e ao estresse oxidativo, resultando em danos às membranas, redução na atividade enzimática e fotossíntese, clorose, dentre várias outras mudanças metabólicas (GUIMARÃES, et al. 2008).

Os alimentos contaminados se tornaram uma das fontes de exposição ao Cd para humanos, pois é facilmente absorvido pelas raízes e transportado para outras partes da planta, incluindo os grãos (CLEMENS, et al. 2013).

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 & HUMISTON, 1986; MULLIGAN et al., 2001; WEBELEMENTS, 2005).

A solubilidade do Cd em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 15. Observa-se na Figura 15, que para faixas de pH superiores a 8,0 ocorre predominância de hidróxidos de Cd, e para faixas de pH abaixo deste valor ocorre predominância do cátion Cd²⁺.

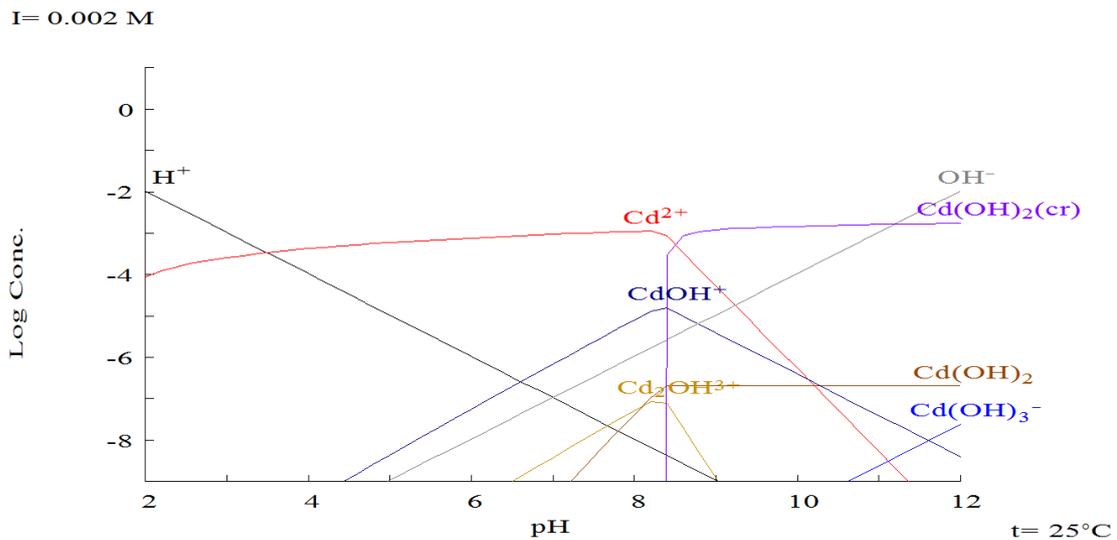


Figura 15. Diagrama de equilíbrio químico para Cd Software Hydra/Medusa. (PUIGDOMENECH, I., 2004).

2.4.2. Chumbo (Pb)

O Pb é considerado um metal pesado, pois seu número atômico é 82 e sua massa atômica 207,21 (CORDEIRO; LIMA FILHO, 1995). Suas fontes naturais incluem as emissões vulcânicas e o “intemperismo” geoquímico, ocorrendo assim naturalmente em pequenas quantidades na crosta da Terra. Entretanto, devido à intensa utilização do metal pelos homens nos últimos séculos, a mensuração do conteúdo de chumbo proveniente de fontes naturais tornou-se difícil (QUITÉRIO, 2001).

Por ser bastante versátil, o Pb é muito empregado em produtos industriais, sendo que pode ser endurecido por meio da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais, além de ser capaz de formar vários compostos empregados na indústria química (KREUSH, 2005).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), os principais setores consumidores de Pb são: acumuladores (baterias) 80%, que representam cerca de 88 mil toneladas de metal; os óxidos, 12% equivalendo a 13 mil toneladas; e eletrônicos (ligas, soldas e diversos), 8%, com 9 mil toneladas.

Dentre os metais pesados, o Pb tem-se destacado como um dos maiores poluentes do meio, o que pode ser atribuído, principalmente, ao seu largo uso industrial (indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, tintas e corantes, etc.) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000). 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 toxidez direta para microrganismos, animais e humanos (HUANG & CUNNINGHAM, 1996; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000).

Excesso de Pb causa vários sintomas de toxicidade em plantas, por exemplo: redução de crescimento, clorose e escurecimento do sistema radicular. O Pb inibe a fotossíntese, altera a nutrição mineral e o balanço hídrico, modifica o estado hormonal e afeta a estrutura e permeabilidade da membrana (Pallavi et al. 2005).

Nos humanos o principal alvo para a toxicidade do chumbo é o sistema nervoso, tanto em adultos como em crianças. A exposição ao chumbo, mesmo pequena, provoca também aumento na pressão arterial, especialmente em pessoas de meia-idade e idosos e pode causar anemia. A exposição a níveis elevados de chumbo pode danificar gravemente o cérebro e os rins, podendo até levar a morte (ATSDR, 2007; CDC, 2012).

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 em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 16.

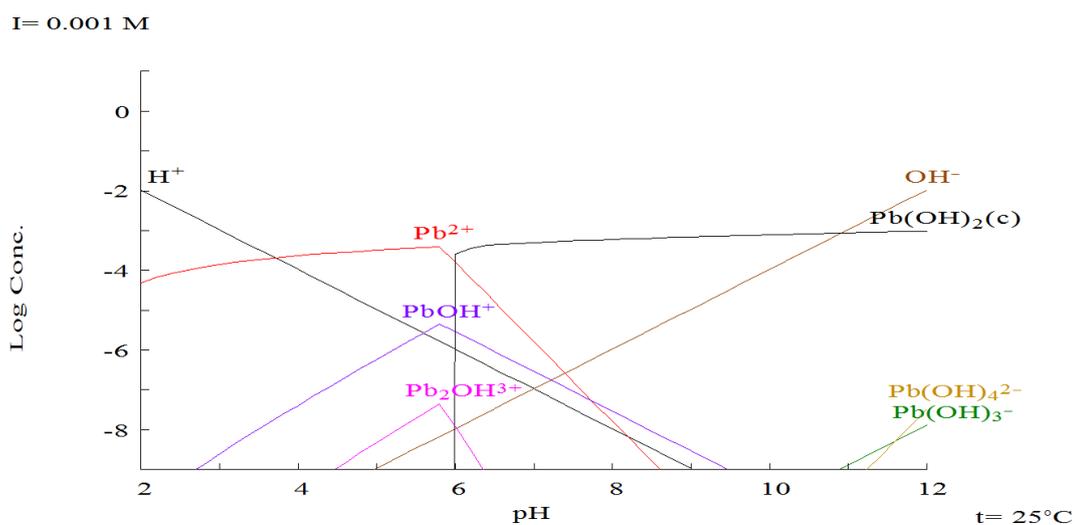


Figura 16. Diagrama de equilíbrio químico para Pb Software Hydra/Medusa. (PUIGDOMENECH, 2004).

Pode-se observar que para faixas de pH superiores a 6,0 outras formas de Pb tornam-se disponíveis, complexos como Pb(OH)_2 e outros.

2.4.3. Cromo (Cr)

O Cr é um elemento metálico que possui número atômico 24 e densidade $7,14 \text{ g cm}^{-3}$ e ocorre naturalmente na crosta da Terra. As formas mais comuns de cromo no meio ambiente e, conseqüentemente, os que estão mais presentes em efluentes aquáticos são os íons de Cr trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}) (WHO, 1988; ATSDR, 2012).

Alguns autores consideram a presença de Cr^{3+} essencial na dieta de animais e humano, pois está relacionada com o metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas, além disso, sua deficiência pode causar riscos associados com a diabetes e doenças cardiovasculares (STOEKER, 1999; ATSDR, 2000). Porém pesquisas mais recentes relacionam o excesso de Cr^{3+} a efeitos tóxicos em algumas espécies de plantas e em seres humanos pode diminuir a atividade do sistema imunológico, além de afetar as funções de canais iônicos, receptores e enzimas imersas na porção lipídica de membranas celulares (SUWALSKY et al. 2008; SPERANZA et al. 2007).

O Cr^{6+} ocorre naturalmente no meio ambiente a partir da erosão dos depósitos de cromo naturais, porém, é geralmente produzido por processos industriais. Há casos demonstrados de cromo sendo liberados para o meio ambiente pelo vazamento, mau armazenamento ou práticas inadequadas de eliminação de resíduos industriais. Esse íon é considerado tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (MATOS et al., 2008).

A grande capacidade do Cr^{6+} em penetrar nas células é um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade, pois este existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico e assemelha-se a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular, já o Cr^{3+} forma complexos octaédricos e não pode penetrar facilmente através dos canais (ATSDR, 2000).

O amplo uso do cromo tem transformado esse metal em um sério poluente do ar, solo e água (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011), sendo que a maior liberação ocorre a partir de despejos industriais de instalações de curtumes, produção de cromato, soldagem de aço

inoxidável, ferro-cromo e produção de pigmentos de cromo (ATSDR, 2012) (CERVANTES et al., 2001).

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 17, 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.

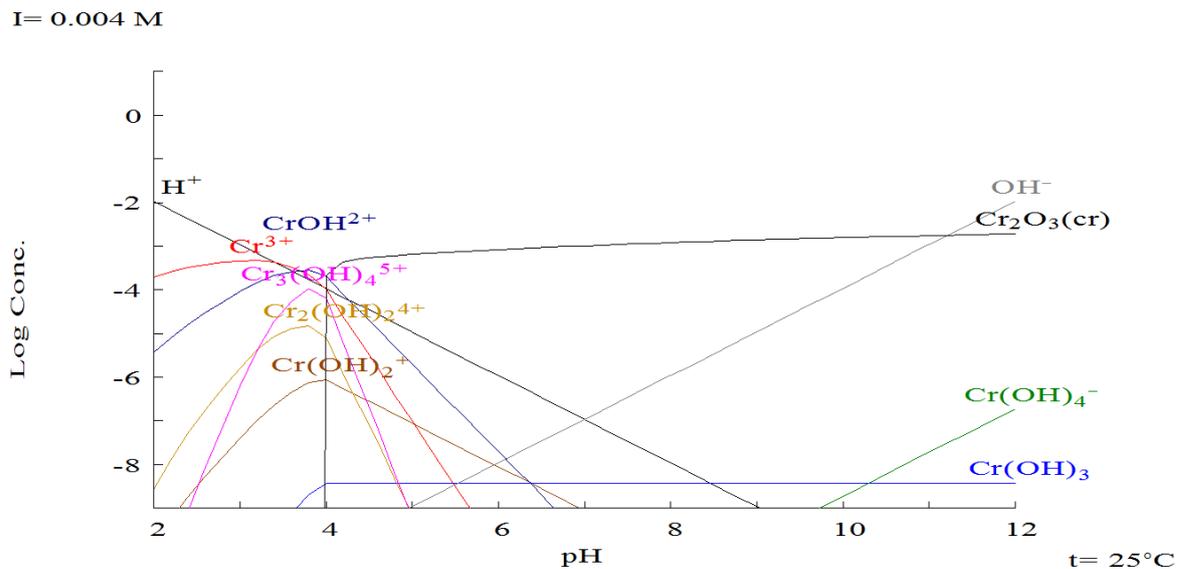


Figura 17. Diagrama de equilíbrio químico para Cr Software Hydra/Medusa. (PUIGDOMENECH, 2004).

2.4.4. Zinco (Zn)

O Zn é um elemento comum na crosta terrestre, encontrando-se no ar, no solo e na água, estando também presente em quase todos os alimentos, (ATSDR, 2013). Seu número atômico é 30 e massa atômica 65.

É um elemento essencial, pois atua em enzimas que conduzem o CO_2 desde os tecidos até os pulmões, é por esta razão que é um elemento fundamental para a vida dos seres humanos (LENNTECH, 2013).

O Zn é um metal brilhante branco-azulado, que tem muitas aplicações comerciais como revestimento para prevenir a corrosão, em baterias e misturado com outros metais para

fabricar ligas como latão e bronze. Alguns compostos comuns de zinco que se encontram em depósitos de rejeitos perigosos, incluem o cloreto, o óxido, o sulfeto e o sulfato de zinco. Os compostos de zinco são utilizados na indústria para fabricar pinturas, borracha, tintas, etc (LENNTECH, 2013).

Pode ser liberado no ambiente por processos naturais, porém, a maior parte deste metal é liberada por atividades humanas como a mineração, a produção de aço, a queima de derivados do petróleo e a incineração de resíduos, sendo assim, estão entre os metais mais utilizados mundialmente, na escala de: $Fe > Al > Cu > Zn > Pb$ (ILZSG, 2011).

O metal Zn adere-se ao solo, sedimentos e partículas de pó no ar. Dependendo do tipo de solo alguns compostos de zinco podem mobilizar-se para águas subterrâneas, lagoas e rios (ATSDR, 2013; LENNTECH, 2013).

Os efeitos não favoráveis à saúde humana se dão pela exposição em altas quantidades do metal, que pode causar dor de estômago, enjôo, vômitos e irritação na pele. Quando ocorre a exposição a grandes quantidades por períodos prolongados, pode haver a ocorrência de anemia e esterilidade (ATSDR, 2013).

A solubilidade do Zn em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 18.

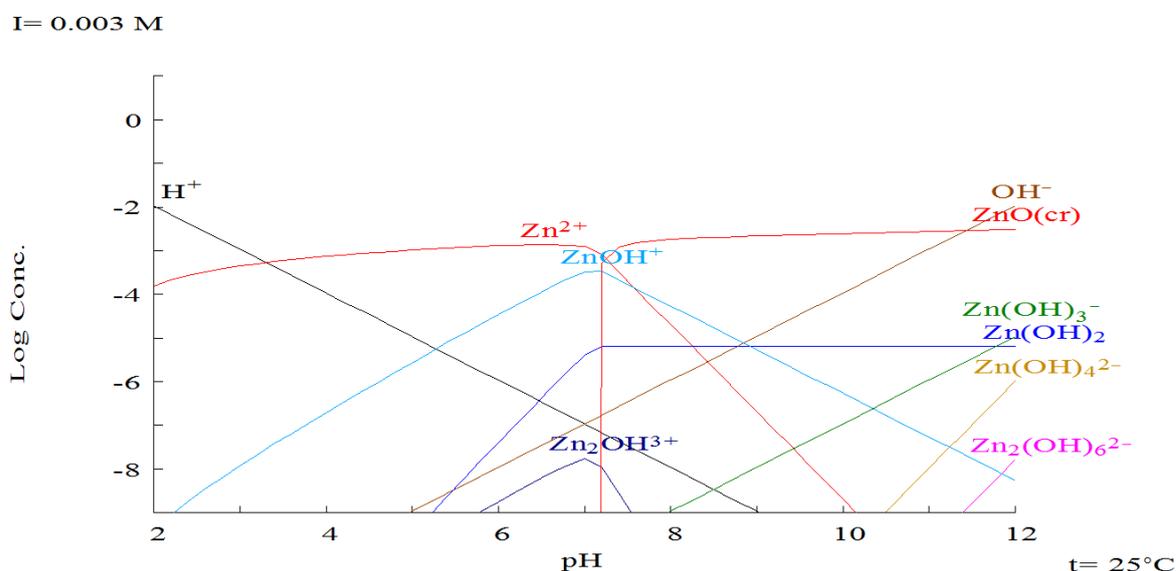


Figura 18. Diagrama de equilíbrio químico para Zn. Software Hydra/Medusa. (PUIGDOMENECH, 2004).

Observa-se que para faixas de pH mais ácido predominam formas solúveis como Zn^{2+} e hidróxidos de Zn, em faixas mais alcalinas predominam complexos insolúveis e ânions de Zn.

2.4.5. Cobre (Cu)

O Cu possui número atômico 29 e peso atômico 63,57. Não é magnético e pode ser utilizado puro ou em ligas com outros metais que lhe conferem excelentes propriedades químicas e físicas e é encontrado em minas a céu aberto e subterrâneo, cuja extração se realiza por meio de processos específicos (PROCOBREBRASIL, 2009).

O Cu é um elemento essencial, sendo necessário para manter as funções vitais dos seres vivos. Por isso o homem deve buscar no meio ambiente sua absorção, principalmente por meio dos alimentos e da água. Os principais problemas relacionados a deficiência de cobre são a anemia, a diminuição de glóbulos brancos e a osteoporose.

Já os efeitos agudos do cobre estão relacionados principalmente com o consumo de cobre pela água, causando náuseas e enjoos (PIZARRO, et al. 2001). Além disso, uma doença autossômica caracterizada por uma acumulação excessiva de cobre é a doença de Wilson (WD). WD é atribuída a um defeito do gene ATP7B (no cromossoma 13), que leva à acumulação de cobre, principalmente no fígado e, posteriormente, no cérebro (ZIMBREAN, P. C.; SCHILSKY, 2014).

Este metal tem papel importante nas indústrias do transporte, da eletrônica, da construção, da agricultura, da energia, da saúde e das novas tecnologias e é um fator fundamental na mineração, na produção de ligas, na fabricação de utensílios de cozinha, equipamentos químicos e farmacêuticos, moedas e dispositivos anticoncepcionais intrauterinos, entre muitas outras aplicações (PROCOBREBRASIL, 2009).

O instituto Europeu de cobre realizou uma pesquisa em alguns solos europeus, e constatou que a concentração de cobre em solos agrícolas é $34,9 \text{ mg Kg}^{-1}$, representando 25% a mais do que a quantidade de Cu encontrada em solos naturais, $27,4 \text{ mg Kg}^{-1}$, este fato pode ser devido aos adubos adicionados para tornar o solo agrícola mais produtivo. Os solos industriais e solos de áreas de mineração apresentaram concentrações bastante altas de cobre em comparação a solos naturais (49 a $72,5 \text{ mg Kg}^{-1}$) (ARAYA, et al. 2009).

O pH é um dos fatores que afeta na disponibilidade do Cu para o meio onde este se encontra. A solubilidade do Cu em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 19, enquanto que para faixas de pH mais ácido predominam formas

solúveis como Cu^{2+} e hidróxidos de Cu, em faixas acima de 6,5 predominam complexos insolúveis e ânions de Zn.

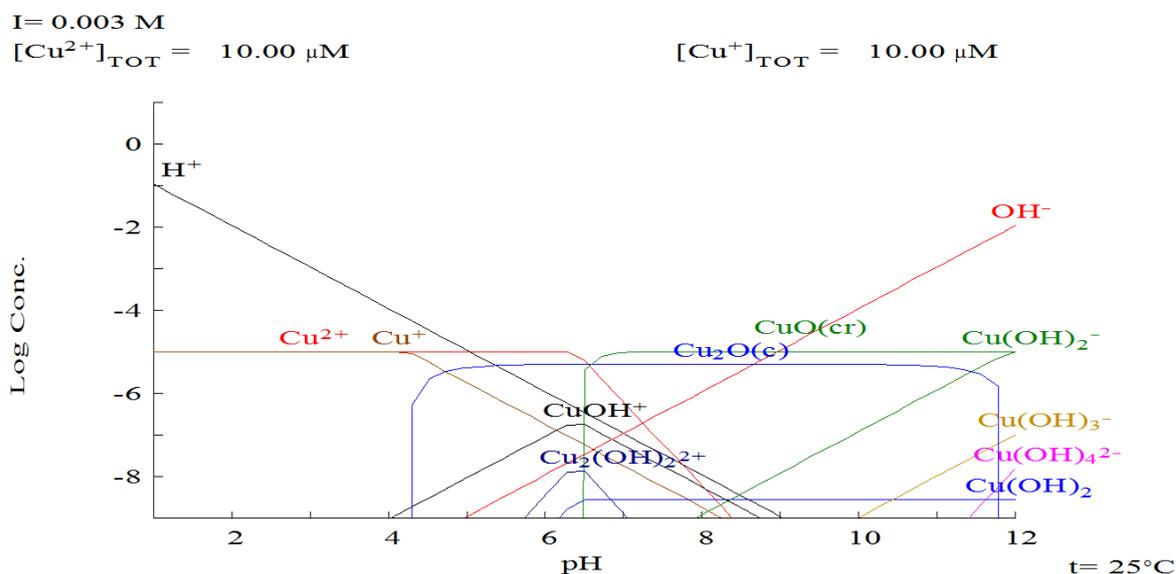


Figura 19. Diagrama de equilíbrio químico para Cu Software Hydra/Medusa. (PUIGDOMENECH, 2004).

2.5 Tratamentos convencionais para remediação dos recursos hídricos contaminados por metais

O tratamento eficiente de efluentes é, hoje em dia, um dos principais objetivos relacionados às indústrias, principalmente os que contêm metais pesados, já que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos e devem apresentar como principais características o baixo custo e alta eficiência, pois geralmente é necessário tratar grandes volumes de efluentes (PINO, 2005).

Diferentes tecnologias, tais como precipitação química, tratamento eletroquímico, troca iônica, a flotação, os processos com membranas, oxidação ou redução e os processos de adsorção vêm sendo aplicados no tratamento de efluentes contendo metais pesados. Estes processos têm suas vantagens e desvantagens, como indicado na Tabela 4.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias de tratamento para a bio sorção de metais pesados de sistemas aquosos.

Método	Vantagem	Desvantagem	Referencia
Filtração por Membranas	Baixa geração de resíduos sólidos; Geração de efluentes com níveis satisfatórios de espécies metálicas; Recuperação dos íons; Baixo consumo de produtos químicos; Requisito de espaço pequeno;	Não adequado para efluentes com concentrações elevadas de íons metálicos; Taxas de fluxo limitados. Válido em temperatura ambiente; Em temperatura elevada deterioração membrana; Custo de capital inicial elevado; Alto custo de manutenção;	Madaeni e Mansourpanah de 2003; Kadirvelu e Goel, 2007;
Tratamento eletroquímico	Aplicável para o tratamento de resíduos muito tóxicos; Recuperação dos íons metálicos;	Alto custo de capital inicial, manutenção e operação; Necessita de contínuo fornecimento de energia elétrica; Aplicabilidade somente para altas concentrações do metal; Sofre a interferência de certos compostos quando presentes	Qin et al. 2002; Zoubolis et al., 2004
Flotação seletiva do metal	Remoção de partículas pequenas;	Alto custo de capital inicial, manutenção;	
Precipitação química	Processo simples; Altas vazões de efluentes; Aplicável para altas concentrações de íons metálicos	Grande volume de lodo formado; Disposição de resíduo gerado; Ineficiente para concentrações menores que 100 mg L ⁻¹	Rubio et al.,2002; Ahluwalia e Goyal, 2007; Aksu e Isoglu, 2005.
Troca iônica	Alta capacidade de regeneração	Alto custo de capital inicial e manutenção;	Rubio et al.,2002
Absorção em carvão ativado	Grande variedade de poluentes alvo; Alta capacidade e cinética rápida;	Necessidades de modificação química para melhorar a sua capacidade de sorção;	Demirbas, 2008
Oxidação ou redução		O método possui como desvantagem a necessidade de utilização de agentes químicos como: ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro e dióxido de cloro.	Zoubolis et al., 2004;

A remoção dos metais contaminantes geralmente é realizada por precipitação química. Embora este método seja relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo e pode apresentar concentrações residuais de metais acima das normas de lançamento vigentes, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente, além disso, alguns destes apresentam-se restritos por inviabilidade técnica ou

econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (VOLESKY, 2004; RODRIGUES et al., 2006).

Um material adsorvente amplamente utilizado é o carvão ativado, que é bastante eficiente no tratamento de efluentes visto que apresenta boa capacidade de retenção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas fases líquidas ou gasosas (MONTANHER, 2009).

Este material possui como principais características a grande área superficial, alta porosidade e reatividade de superfície (RAMOS et al., 2002; BABEL et al., 2003), e é obtido mediante a queima controlada com baixo teor de oxigênio de certas madeiras e outros resíduos orgânicos, a uma temperatura de 800 °C a 1000 °C, tomando-se o cuidado de evitar que ocorra a queima total do material de forma a manter sua porosidade.

Uma das principais desvantagens de trabalhar com carvão ativado se deve ao incremento nos custos devido ao pré-tratamento que o carvão ativado deve sofrer para melhorar a captação de íons metálicos (MONSER & ADHOUM, 2002).

A longa lista de pontos negativos contra cada processo (Tabela 4) leva à busca de novas tecnologias de baixo custo e alta eficácia, que direciona para processo de biossorção.

2.6 Adsorção

Segundo Dabrowski (2000), a utilização de práticas relacionadas à adsorção tiveram início em meados de 1550 a.C., quando os egípcios utilizavam o carvão para fins medicinais, como, por exemplo, na adsorção de vapores emitidos por tecidos biológicos em estado de putrefação e o primeiro registro na literatura sobre a assimilação de gases por carvão e argilas de diferentes fontes foi proposto por Scheele em 1773.

Com o desenvolvimento e a descoberta de outros materiais, o processo de adsorção continua expandindo-se pelo surgimento de novas técnicas e o aperfeiçoamento daquelas já existentes (BRANDÃO, 2006).

2.6.1. Processo de adsorção

Segundo Butt et al. (2006), a adsorção refere-se, de forma geral, ao acúmulo de uma substância em uma dada interface. Considerando o sistema sólido-líquido e sólido-gás, a adsorção pode ser definida como um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido com características adsorventes podendo assim, reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (McCABE et al., 2001; XU et al., 2002). O adsorvato é a substância no estado adsorvido enquanto que o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (BUTT et al., 2006).

Geralmente, o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido pode ser descrito por quatro etapas limitantes: (a) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula); (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção (AKSU e ISOGLU, 2005; XIANGLIANG et al., 2005; KALAVANTHY et al., 2005; MONTANHER et al., 2007). Estas etapas estão ilustradas conforme a Figura 20.

De acordo com Schwanke (2003), a atração entre as moléculas a serem adsorvidas e o adsorvente tem sua origem relacionada ao desequilíbrio das forças superficiais que existem no sólido, as quais formam um campo de força ao redor da superfície e, conseqüentemente, atraem as moléculas de adsorvatos.

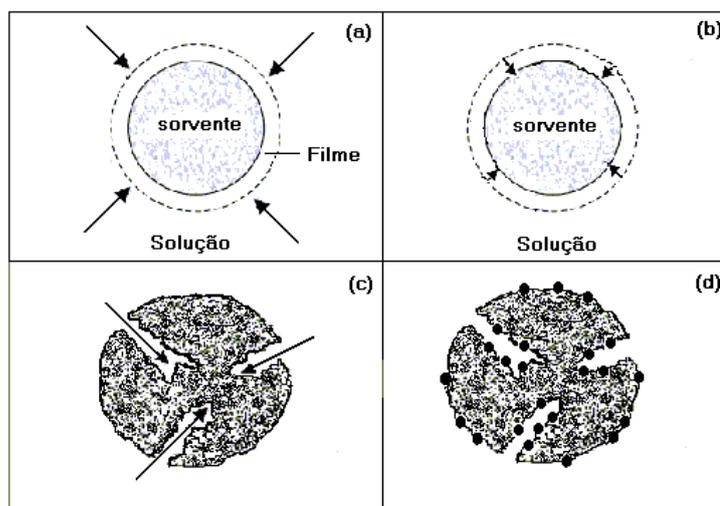


Figura 20. Etapas do processo de adsorção.

Fonte: Montanher et al. (2007)

A Figura 21 mostra os componentes envolvidos no processo de adsorção.

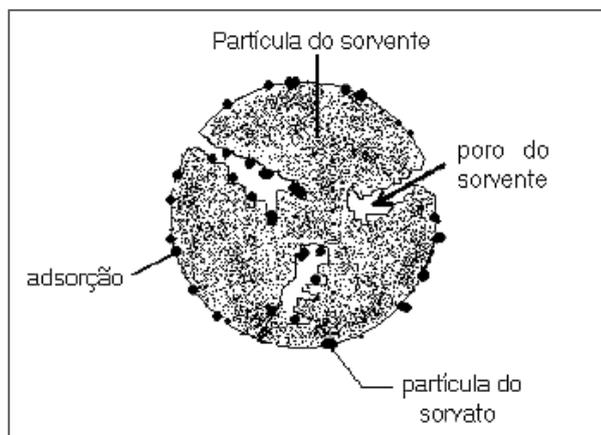


Figura 21. Ilustração dos componentes do processo de adsorção.

Fonte: Montanher et al. (2007)

2.6.2. Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais (NUNES, 2008). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (HO &McKAY, 1999). Contudo, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e também existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990).

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível. Na fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado eluição (ADAMSON e GAST, 1997).

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais

fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (MELO, 2009).

2.6.3. Fatores que influenciam o processo de adsorção

Quando há a utilização de materiais adsorventes no processo de remoção de contaminantes de soluções aquosas, algumas características devem ser observadas para a obtenção de resultados satisfatórios, como: alta capacidade de adsorção para reduzir a quantidade de adsorvente utilizada, grande área superficial externa e interna para aumentar a capacidade de adsorção, alta seletividade para realizar uma separação adequada, cinética favorável entre o adsorvente e o adsorvato, estabilidade térmica e química e baixa solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente, dureza e força mecânica para evitar danos aos poros e custo relativamente baixo (SEADER e HENLEY, 1998; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Como já citado anteriormente, o processo de adsorção é uma ferramenta atrativa no tratamento de matrizes aquosas contendo metais pesados. Apesar da sua aplicação contínua e crescente utilizando diversos tipos de materiais na remoção de contaminantes em solução, alguns fatores do processo devem ser observados e otimizados para que possam ser atingidas as melhores condições no tratamento, dentre as quais pode-se citar: pH da solução, quantidade de adsorvente, agitação do sistema, natureza do adsorvato, concentração da espécie de interesse, temperatura do sistema e tempo de contato (VOLESKY, 1990; XIAO, 2005).

2.6.3.1. pH da solução

O pH da solução pode ser relacionado como um dos parâmetros mais importantes no processo de adsorção de íons metálicos, pois interfere diretamente nos sítios ativos do material adsorvente e na especiação dos íons em solução, uma vez que a hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e de precipitação são fenômenos que são fortemente influenciados pelo pH e que conseqüentemente afetam a disponibilidade dos íons para a adsorção (ÖZER et al., 2004; NURCHI e VILLAESCUSA, 2008).

2.6.3.2. Quantidade de material adsorvente

De maneira geral, é possível afirmar que com o aumento da massa de adsorvente, conseqüentemente haverá uma maior quantidade adsorvida de íons metálicos na superfície do mesmo, em função do aumento do número de sítios ativos disponíveis (MONTANHER, 2009).

No entanto, em alguns casos nem todos os sítios são efetivamente utilizados para o processo de sorção, visto que, a quantidade de íons pode ser menor que a presença de sítios ativos disponíveis. Além desse fator, com quantidades muito elevadas de material adsorvente em um meio ocorre a formação de agregados, os quais diminuem a área superficial do adsorvente e diminuem o número de sítios ativos.

2.6.3.3. Características do adsorvato

Algumas características do adsorvato podem influenciar no processo de adsorção, sendo que as principais são: eletronegatividade, raio iônico e potencial de hidrólise ($pK_{\text{hidrólise}}$) (MIMURA et al., 2010).

Conforme Sag et al. (2002), quanto maior a eletronegatividade, maior será a interação para o processo de adsorção. Já os compostos com raio iônico menor, muitas vezes, têm maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente, resultando em uma maior capacidade de adsorção (SRIVASTAVA et al., 2008).

Visto que em efluentes são encontrados diversos metais simultaneamente, a tendência de sofrer hidrólise também pode ser considerada um importante parâmetro nos processos de adsorção quando se trata de soluções multielementares (BAYRAMOGLU e ARICA, 2009; LESMANA et al., 2009), sendo que quanto maior o $pK_{\text{hidrólise}}$ (tendência em sofrer hidrólise), menor será a interação e conseqüentemente menor a adsorção.

2.6.3.4. Concentração inicial da solução

Ao aumentar a concentração inicial (C_0) do íon metálico, o equilíbrio é deslocado favorecendo a retenção do mesmo no adsorvente e, portanto, o valor de Q_{eq} aumenta. No entanto, em determinado valor de C_0 , não haverá sítios ativos suficientes no material adsorvente para a adsorção de mais íons metálicos e, quando esta condição é atingida, o adsorvente torna-se o reagente limitante e os valores de Q_{eq} tendem a permanecer inalterados com o aumento da concentração do íon em solução (MONTANHER, 2009).

Assim, pode-se dizer que a eficiência de remoção dos íons pelo biossorvente é reduzida quando aumenta-se a presença dos íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (VOLESKY, 1990; SEKHAR et al., 2003).

2.6.3.5. Temperatura

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 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 1 e 2 (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (1)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

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}) ($L g^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$) 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 $1/T$.

2.6.3.6. Tempo de contato

A influência do tempo de contato no processo de adsorção é dependente das interações entre adsorvente-adsorvato e das condições do sistema sendo que a velocidade na qual o adsorvato é removido pelo adsorvente denomina-se taxa de adsorção (RUDZINSKI e PLAZINSKI, 2006).

Conforme Claudino (2003), a cinética de adsorção é dependente de algumas características, como: a) características físico-químicas do adsorvente (estrutura dos poros e a granulometria); b) características do adsorvato (peso molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorvato); c) características da solução (pH, a temperatura e a concentração da solução).

O processo de adsorção ocorre após uma sucessão de etapas que acontecem em diferentes velocidades, sendo que em sistemas em batelada, a agitação torna o processo de transferência dos íons metálicos da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do material adsorvente insignificante para a velocidade do processo e assim, a difusão externa, a difusão intrapartícula e a adsorção dos íons nos sítios ativos podem ser consideradas as principais etapas responsáveis pela velocidade do processo de adsorção (MONTANHER, 2009).

2.6.3.6.1. 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, 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 3) é denominado de pseudoprimeira ordem (HO &McKAY, 2004).

Equação 3. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (3)$$

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).

2.6.3.6.2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem (Equação 4) 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).

Equação 4. Modelo cinético de pseudossegunda ordem

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (4)$$

no qual, K_2 (g mg⁻¹ 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.

2.6.3.7. Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 5) 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 eluição 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).

Equação 5. Modelo cinético de Elovich

$$Q_{eq} = A + B \text{Int} \quad (5)$$

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).

2.6.3.7.1. Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 6), 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).

Equação 6. Modelo cinético de difusão intrapartícula

$$Q_{eq} = K_{id}t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

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)

2.6.4. Isotermas de adsorção

A descrição do processo de adsorção faz uso de vários modelos de isotermas, que são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI et al., 2011).

As principais características dos tipos de isotermas, segundo Giles (1960), apresentadas na Figura 22 .

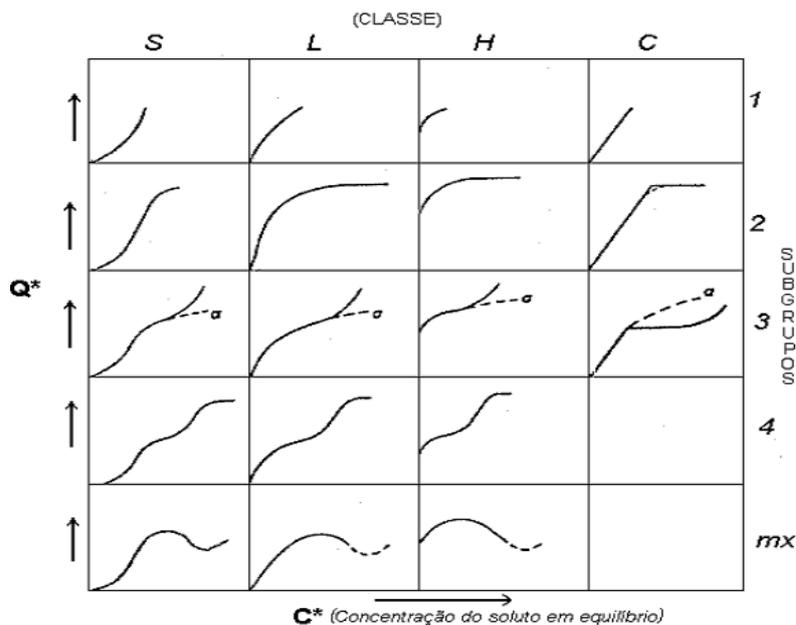


Figura 22. Classificação das isotermas de adsorção.

Fonte: (GILES, 1960).

As isotermas são descritas por equações empíricas com suas constantes determinadas de forma experimental. O método para a determinação das constantes dos modelos é a transformação da equação que descreve o equilíbrio de uma equação linear, comumente usada para determinar os parâmetros do modelo (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A interpretação das isotermas também se dá por meio de modelos matemáticos, entre os diversos modelos existentes três são considerados os mais usuais pela bibliografia, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

A classificação das isotermas de adsorção e suas principais características, segundo Giles (1960), está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características

Tipo de isoterma	Características
S (Sigmoidal)	Apresentam uma curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando as interações entre adsorbente-adsorbato mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.
L (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.
H (High affinity)	A parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação 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 sítio.
C (Constant Partition)	Possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante.

Fonte: (GILES, 1960)

2.6.4.1. Modelo matemático de Langmuir

Langmuir, no ano de 1918, propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, composta de um número finito de sítios idênticos com energia de adsorção homogênea, no qual esse modelo assume uma adsorção em monocamada. Desta forma, esse modelo leva em consideração que cada sítio ativo é ocupado somente por um íon do sorvato, não existindo interações entre eles (WITEK-KROWIAK et al., 2011; AMUDA et al., 2007).

A partir de então, o modelo de adsorção de Langmuir tem sido muito utilizado para quantificar e comparar o desempenho de diferentes biossorventes. Este modelo originalmente foi desenvolvido para descrever o equilíbrio de adsorção gás-sólido de carvão ativado, e só posteriormente a sua utilização foi ampliada à descrição das relações de equilíbrio entre uma fase líquida e uma fase sólida (DAVIS et al., 2003).

O modelo matemático de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expresso em sua forma linear pela Equação 7 (NJOKU et al., 2011):

Equação 7. Modelo matemático de Langmuir

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (7)$$

no qual: C_{eq} é a concentração do íon em equilíbrio na solução (mg L^{-1}), Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), Q_m a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e b ou K_L é a constante relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato (L mg^{-1}).

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 8:

Equação 8. Favorabilidade da isoterma (R_L)

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

no qual C_0 é a concentração inicial de maior valor (mg L^{-1}) e b a constante de Langmuir. Com isso, caso o valor do R_L localizar-se entre 0 e 1, o processo de adsorção é favorável (RODRIGUES e DA SILVA, 2009).

2.6.4.2. Modelo matemático de Freundlich

No ano de 1906 Freundlich apresentou o primeiro modelo de isoterma de adsorção que se tem conhecimento (HO et al., 2002). Inicialmente o modelo de Freundlich foi desenvolvido em bases empíricas, ou seja, não existia uma teoria por trás da fórmula, porém, anos mais tarde foi adotada como uma distribuição logarítmica de sítios ativos favorecida quando as moléculas do adsorbato não interagem entre si (RUPP, 1996 apud LAVARDA, 2010).

O modelo matemático de Freundlich leva em conta a heterogeneidade da superfície, considerando sítios de ligação com interação diferentes para o adsorbato (WITEK-KROWIAK et al., 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), assumindo que os sítios de ligação mais fortes são ocupados em primeiro lugar, e que a força de ligação diminui com o aumento do seu grau de ocupação (DAVIS et al., 2003), propondo ainda, que a adsorção acontece em multicamadas (MONTANHER et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2005).

Equação 9. Modelo matemático de Freundlich

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

no qual, K_f representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e n indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (FÁVERE et al. 2010).

Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log Q_{eq}$ vs $\log C_{eq}$. Quanto maior for o valor de K_f , maior será a afinidade de adsorção do adsorvente (VALENTE et al., 2002). Quanto menor o valor de $1/n$, mais heterogênea será a superfície do adsorvente (WALKER e WEATHERLEY, 2001) e quando a constante n for superior a 1 a adsorção mostra-se favorável (WITEK-KROWIAK et al., 2011; MOHANTY et al., 2006).

O modelo de Freundlich supõe que a adsorção seja um processo ilimitado e desta forma não prevê a saturação do adsorbente. Portanto, embora seja bastante útil para auxiliar a compreensão do processo de adsorção, a isoterma de Freundlich falha quando a concentração do sorvato é muito alta (PEHLIVAN et al., 2009; VOLESKY, 2004).

2.6.4.3. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 8) 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.

Equação 10. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

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

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).

Equação 11. Potencial de Polanyi

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

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).

A constante de D-R, B_d , está relacionada à energia média de adsorção (E) por meio da Equação 12:

Equação 12: Energia média de sorção

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

Em geral, o modelo de D-R tem sido frequentemente utilizado para determinar a média de adsorção de energia (E) que pode fornecer informações úteis no que diz respeito à existência da quimiossorção ou fisiossorção no processo (LIU e LIU, 2008).

A energia média de adsorção (kJ mol^{-1}), é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de

natureza física, a média de energia é de 1 a 8 kJ mol⁻¹, enquanto que, no caso de adsorção química é maior do que 8 kJ mol⁻¹ (FAROOQ et al., 2011; FÁVERE et al., 2010).

2.7 Eluição

Um aspecto importante é a reutilização dos poluentes metálicos adsorvidos que podem ser recuperados através do processo de eluição com a adição de soluções ácidas (FERRAZ et al. 2004; KRATOCHVIL et al. 1998). O mecanismo de eluição é semelhante ao de troca iónica, em que os metais são eluidos a partir do biossorvente com uma solução apropriada para se obter o concentrado de uma solução contendo metal.

A eluição pode ser obtida com ácidos, tais como HCl, HNO₃ e H₂SO₄, pois com o aumento de H⁺ na solução, estes irão deslocar-se para os sítios do material, onde estava adsorvido os íons metálicos, que por sua vez serão transferidos para a solução (MENEGHEL et al. 2013; FERRAZ et al. 2004).

A percentagem de eluição pode ser calculada por meio da Equação 13.

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

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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6^a ed. New York: John Wiley e Sons, 1997. 808 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological Profile for lead**. Atlanta, GA: U.S Departmente of Public Health and Human Services, Public Health Service, 2007. 20 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000. 301 p.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2002.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA; T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals, **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 7, n. 4, p. 71–79, 2003.

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from waste water. **Bioresource Technology**. V. 98, p. 2243 – 2257, 2007.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* 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.

ALECHANDRE, A. et al. **Mapa como Ferramenta para Gerenciar Recursos Naturais: um guia passo-a-passo para populações tradicionais fazerem mapas usando imagens de satélite**. Rio Branco: BRILHIOGRAF, 1998.

ALLEN, S.J. et al. Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 101–109, 2005.

ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; CAIRES, E. F. Atributos químicos de um Latossolo de Cerrado sob plantio direto de acordo com doses e formas de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 6, p. 923-934, 2005.

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. 132, p. 174 – 181, 2007.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science & Technology**, v.47, n.1, p.185-190, 2002.

APIZ, ASSOCIAÇÃO DO POVO INDÍGENA ZORÓ. **Boas práticas de coleta, armazenamento e comercialização da castanha-do-Brasil: Capacitação e intercâmbio de experiências entre os povos da Amazônia mato-grossense com manejo de produtos florestais não-madeireiros**. Cuiabá, MT – Defanti Editora, 2008.

ARAYA, M.; GROHNERT, M. O.; PIZARRO, F. **Cobre: Saúde, desenvolvimento e novas tecnologias**. 2009, 126 p.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.97, n.1-3, p.219–243, 2003.

BARROS, M. A. et al. Remoção por metais pesados por adsorção/troca iônica. In: V SEMINÁRIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL, 2000, Maringá - PR. V Seminário Ibero Americano de Catálise para a proteção Ambiental. 2000.

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.

BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Preparation of a composite biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* biomass and alginate/polyvinyl alcohol for removal of Cu(II) and Cd(II) ions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Water, air, soil and pollution**, v. 221, n.4, p.391-403, 2011.

BENVINDO DA LUZ, A.; et al.; Tratamento de minérios, 3ra edição rev. e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT,2002.

BONELLI, P. R.; et al. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v. 76, n. 1, p. 15-22, 2001.

BRADY, D.; DUNCAN, J. R. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 41, n. 1, p. 149-154. 1994.

BRANDÃO, P. G. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL - DECRETO Nº 5.975, DE 30 DE NOVEMBRO DE 2006.

BRASIL - Portaria MAPA nº 846 de 08 de novembro de 1976.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Decreto nº 51.209, de 18/08/1961 aprova as novas especificações para a classificação e fiscalização da exportação da Castanha-do-Brasil*. Diário Oficial de Brasília, p.853-855, 1961.

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. 16p.

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.

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

CAMPOS Q.; M. L. MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI.L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, CORDEIRO, R.; LIMA FILHO, E. C. A inadequação dos valores dos limites de tolerância biológica para a prevenção da intoxicação profissional pelo chumbo no Brasil. *Cad. Saúde Públ.*,[S. l.], v. 2, p. 177-186, 1995.

CARDOSO A. P. **Tópicos de Ciência do Solo**, vol.4. Sociedade Brasileira.

CAVALCANTE, P.B. Frutas comestíveis da Amazônia. **Museu Paraense Emílio Goeldi**, 6 ed., p. 82-84. 1996.

CDC - Centers for Disease Control and Prevention. LEAD. 2012. Disponível em <http://www.cdc.gov/niosh/topics/lead/>

CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganism sand plants. **FEMS Microbiology Reviews**, v.25, n 3, p.335-347, 2001.

CHEN, X. et al. Effects of cadmium on bone micro-structure and erum tartrate-resistant acid phosphatase 5b in male rates. **Experimental Biology and Medicine**, v. 236, n. 11, 1298–1305, 2011.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COSLOVSKY, S.V. **Determinantes de sucesso na indústria da castanha – como a Bolívia desenvolveu uma indústria competitiva enquanto o Brasil ficou para trás**. Ebape, 2005. 21p.

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

COUNTER, S.A.; BUCHANAN, L.H.; ORTEGA, F. Neurocognitive screening of lead exposed Andean adolescents and young adults, **Journal Toxicol Environ Health A**, v. 72, n. 10, p. 625–632, 2009.

CUNNINGHAM, W. C.; STROUBE Jr., W. B. Application of an instrumental neutron activation analysis procedure to analysis of food. **The Science of the Total Environmental**, v. 63, p. 29-43, 1987.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2000.

DAL BOSCO, S. M. **Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita**. 2007. 46 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

DAS, N.; VIMALA, R.; AND KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals- An Overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.

DE CAPITANI, E. M. Diagnóstico e tratamento da intoxicação por chumbo em crianças e adultos. **Medicina**, v.42, n.3, p.319-329, 2009.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v.34, n.5, p.764–770, 2011.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.1-9, 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

DICKSON, J.D. 1969. Notes on Hair and Nail Loss after Ingesting Sapucaia Nuts (*Lecythis elliptica*). *Econ. Bot.* 23:133-34.

DONADIO, L. C.; MÔRO, F. V.; SERVIDONE, A. A.; **Frutas nativas**. São Paulo: Novos Talentos, 2002.

DOS SANTOS, J. U. M. et al. *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland (Lecythidaceae): morphological aspects of fruit, seed and seedling. II..*Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Ciências Naturais*, v. 1, n. 2, p. 103-112, 2006.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 216, p.351-359, 2011.

DOS SANTOS, V. C. G.; et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v.62, n.2, p.457-465, 2010.

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

DUMONT, E., et al. Speciation of Se in *Bertholletia excelsa* (Brazil nut): a hard nut to crack; **Food Chemistry**, v. 95, p. 684–692, 2006.

EMBRAPA TONINI, H. **Castanheira-do-brasil: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação** . Boa Vista: Roraima, 2007. 3 p.

EMBRAPA. **A castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa*): crescimento, potencialidades e usos**. Boa Vista: Roraima, 2004. 29 p.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/planilhas/Mamao_Mundo_2008.pdf>. Acesso em Junho de 2013.

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations. http://faostat3.fao.org/home/index.html#DOWNLOAD_ Acesso em Novembro de 2013.

FAROOQ, U. et al. 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-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v.33, n.7, p.1476–1481, 2010.

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.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D.; TRIVEDI, A. S. **Surface are a determination**. London: Butterworth; p. 135-147, 1970.

GILES, C. H.; et al. 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.

GLEICK, P. H. **The world's water. 2000-2001**. Report on Freshwater Resources. Island Press, 2000. 315p

GONÇALVES, Jr. A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the latossolo vermelhoescuro, treated with commercial fertilizers, **Química Nova**, v. 23, n. 1, 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**, v. 31, p. 103 – 108, 2009.

GRANT, C. A. et al. Cadmium accumulation in crops. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 78, p.1–17, 1998.

GUILHERME, L. R. G., et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M. & SILVA, A.P., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.4. p.345-390, 2005.

GUIMARÃES M. A. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas** v. 1, n. 3, p. 58-68, 2008.

HALL, K. R. et al. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial Engineering Fundamentals**, v.5, p.212–223, 1966.

HAN, R. et al. 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. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v.59, n.1, p.171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p.451-465, 1999.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.76, n.4, p.822-827, 1998.

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.

HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. Pseudo-second order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n.1-3, p.137-142, 2006.

HOMMA, A. K. O. Cemitério das Castanheiras. **Ciência Hoje**. v. 34, n. 202, 2004.

HUAMÁN, P. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

HUANG, J. W.; CUNNINGHAM, S. D. Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation. **New Phytologist**, v. 134, p. 75-84, 1996.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da pecuária municipal 2012. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em 04 de janeiro de 2014.

ILZSG – Statistic Lead and Zinc, 2010. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/home.aspx>>. Acesso em 15 de outubro de 2011.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

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**. 4.ed. Boca Raton, CRC Press, 2000. 331p.

KAFI M.; BALENDARI A. Berberis: Production and Processing. **Language and Literature**, 2002, p. 204

KALAVANTHY, M. H. et al. Kinetics and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 3, p. 354 – 362, 2005.

KALAVANTHY, M. H.; MIRANDA, L. R. *Moringa oleifera* – A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188 – 199, 2010.

KAZEMIAN, H.; MALLAH, M. Removal of chromate ion from contaminated synthetic water using mcm-41/zsm-5 composite. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 73-77, 2008.

KREUSH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. Curitiba, 2005. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná.

KUMAR, A.; RAO, N. N.; KAUL, S. N. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbent for heavy metal removal—preparation, characterization and application. **Bioresource Technology**, v.71, n. 2, p. 133–142. 2000.

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.

KUMRAL, E. **Speciation of chromium in waters via sol–gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination**. 2007. 75 p. Tese (Doutorado em Química) - The Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology.3

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemistry Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LANOS, M.N.; RONCO, A.M. Fetal growth re-striction is related to placental levels of cadmium, lead and arsenic but not with antioxidant activities. **Reproductive Toxicology**, v. 27, n. 1, p. 88–92, 2009

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita Eichhornia crassipes**. 2010. 132 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

LENNTECH, Agua residual & purificación del aire Holding B.V. 2013. Disponível em <http://www.lenntech.com/espanol/tablapeiodica.html> acesso em 10/05/2004.

LESMANA, S. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 19-21, 2009.

LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 42 n. 3, p. 237–247, 2005.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 3, p. 1336-1349, 2009.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**. v.1, 4. ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2000. 384 p.

LOUREIRO, A. A.; SILVA, M. F. da; ALENCAR, J. da C. **Essências madeireiras da Amazônia**. INPA, 1979, 103 p.

MACHADO, F. S. Manejo e Produtos Florestais Não Madeireiros: um manual com sugestões para o manejo participativo em comunidades da Amazônia. Frederico Soares Machado. Rio Branco, Acre: PESACRE e CIFOR, 2008. 105 p.

MADAENI, S. S.; MANSOURPANAH, Y. COD removal from concentrated wastewater using membranes. **Filtration and Separation**, v. 40, n. 6, p. 40–46, 2003.

MATÉS, J.M. et al. Role of dioxins and heavy metals in cancer and neurological diseases by ROS-me-diated mechanisms. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 49, n. 9, p. 1328–1341, 2010.

MATOS, W.O. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrônica. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1450-1454, 2008.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, 6 ed., McGraw-Hill, 2001, 1114 p.

MCLAUGHLIN, M. J.; PARKER, D. R.; CLARKE, J. M. Metals and micronutrients – food safety issues, **Field Crops Res**, v. 60, p. 143–163, 1999.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura, **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n. 4, 2002.

MEUNIER, N. et al. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 255–263, 2003.

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.

MONSER, L.; ODHOUM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 26, n. 2-3, p.137-156, 2002.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 158 f. (Tese de Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

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.

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.

MOODLEY, R.; KINDNESS, A.; JONNALAGADDA, S. B. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (almond, Brazil, pecan, macadamia and walnut) consumed in Southern Africa. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 42, n. 5, p. 585–591, 2007.

MORI, S. A.; PRANCE G.T. Taxonomy, Ecology, and Economic Botany of the Brazil nut (*Bertholletia excelsa* Humb. and Bonpl.: *Lecythidaceae*). **Society for Economic Botany** v.8, p.130-50, 1990.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: na attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, n. 61, n. 6, p. 379-385, 1991.

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. , p. 367-372.

NETO, V. Q et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista de Biologia e Farmácia, João Pessoa**, v. 03, n. 1, p. 33–42, 2009.

NJOKU, V. O. 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.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanussativus* l. e utilização para clarificação de soluções**. Belo Horizonte, 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais.

NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 10-11, p. 1178-1188, 2008.

NYBG- The New York Botanical Garden. **The Brazil nut Industry- Past, present and the future**. Disponível em: <<http://www.nybg.org/bsci/braznut/>>. Acesso em: 19 ago. 2013

OKOYE , A. L.; EJIKEME, P. M.; ONUKWALI, O. D. Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 4, p. 793-800, 2010.

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.

OLSEN, L.; LIND, P. M.; LIND, L. Gender differences for associations between circulating levels of metals and coronary risk in the elderly. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 215, n. 3, p. 411-417, 2012.

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.

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, p. 2183-2191, 2004.

PAREKHA, P. P. et al. Concentrations of selenium, barium, and radium in Brazil nuts **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 332-335, 2008.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1203-1208, 2009.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S. et al. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 622-627, 2010.

PENNACCHIO, H.L. **Castanha-do-Brasil – Proposta de preço mínimo safra 2006/2007**. Editora Mapinguari. Brasília: 2006. p. 08 -10.

PICARDO, M.; FERREIRA DA COSTA, A. Continuous thorium biosorption - Dynamic study for critical bed depth determination in a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 208-210, 2009.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

PINTO, A. et al. Boas práticas para manejo florestal e agroindustrial. **Imazon-SEBRAE**. Belém, 2010, 179.p

PIZARRO, F. et al. Gastrointestinal effects associated with soluble and insoluble copper in drinking water. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 9, p. 949–952. 2001.

PROCOBREBRASIL, International Copper Association Brazil, 2009. Disponível em: <http://procobre.org/pt/>.

PUIGDOMENECH, I. Medusa Chemical Equilibrium Software. 2004. Downloaded at<<http://www.inorg.kth.se/medusa>>. Acesso 01 de março de 2013.

QUITÉRIO, S. L. et al. Uso da poeira e do ar como indicadores de contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte de emissão estacionária de chumbo. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 3, n. 1, p. 501- 508, 2001.

RAJVINDER, K. et al. Biosorption the Possible Alternative to Existing Conventional Technologies for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Streams: A Review. **Universal Journal of Environmental Research and Technology**, v. 2, n. 4, p. 325-335, 2012.

RAMOS, R.L. et al. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, n. 1, p. 27-38, 2002.

RAVIKUMAR, K.; DEEBIKA, B.; BALU, K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 75–83, 2005.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.831-838, 2010.

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.

ROGERS, P. P. et al. (Ed.) **Water crisis: myth or reality?** London: Fundación Marcelino Botín, Taylor & Francis, 2006. 331p.

RONCO, A. M. et al. Cadmium exposure during pregnancy reduces birth weight and increases maternal and foetal glucocorticoids. **Toxicology Letters**, v. 188, n. 3, p. 186–191, 2009.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudosecond order kinetic rate

equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 33, p. 16514-16525, 2006.

SAG, Y.; AKEAEL, B.; KUTSAL, T. Ternary biosorption equilibria of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II), on *Rhizopus arrhizus*. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 279-309, 2002.

SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*. **Water Research**, v. 37, p. 4231-4235, 2003.

SANTOS, P. R. P.; OLIVEIRA, I. B. Avaliação do Gerenciamento das Águas Subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte, Estado da Bahia, Utilizando a Concessão da Outorga de Uso como Indicador do Nível de Gestão. In: XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos e 8º. Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa, **Anais...**, São Paulo, 2007.

SARI, A. et al. 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., COELHO, G. F., CASARIN, J., STANGARLIN, J. R., PINHEIRO, A. Reuse and recycling techniques: Equilibrium of the adsorption process of Glyphosate using wastes from the cassava industry. In: **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1 ed. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, p. 423-428.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos**. 2003. 115 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SCHWARZENBACH, R.P. et al. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. **Science**, v. 313, p. 1072-1077, 2006.

GONÇALVES Jr., A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Argissolo Vermelho Eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.3, n.1-2, p.19-23, 2002.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation process principles. New York: John Wiley e Sons, 1998.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 108, p. 111-117, 2004.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 299–305, 2006.

SIMÕES, A. V. **Impactos de tecnologias alternativas e do manejo da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*, Humb. & Bonpl., 1808) no controle da contaminação por aflatoxinas em sua cadeia produtiva.** Dissertação (mestrado em Ciências Agrárias). Manaus/AM. Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Amazonas, 2004, 62p.

SOMLYODY, L.; VARIS, O. Freshwater under pressure. **International Review for Environmental Strategies**, v.6, n. 2, p. 181-204, 2006.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**. v. 30, n. 5, 2007.

SOUZA, M. L. **Processamento de cereais matinais extrusados de castanha-do-Brasil com mandioca.** Tese. (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Campinas/SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2003, 191p.

SPERANZA, A. et al. Both trivalent and hexavalent chromium strongly alter in vitro germination and ultrastructure of kiwifruit pollen. **Chemosphere**, v. 66, p. 1165-1174, 2007.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 8, p.1269-1280, 2008.

STREY, L. ; et al. 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. , p. 433-436.

STOEKER, B. J. Chromium. In: SHILS, M.E.; OLSON, J. A.; SHIKE, M.; ROSS, A. C. (org.). *Modern nutrition in health and disease*. 9a ed. Philadelphia: Lippincott Williams e Williams, 1999. 227 p.

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.

SUWALSKY, M. et al. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models". **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, p. 842-849, 2008.

SVECOVA, L. et al. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. Equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 142-153, 2006.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 754-762, 2004.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Efeitos do cádmio. Ambiente Brasil-Portal ambiental.<www.ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/pilhas_e_baterias/efeitos_do_cadmio.html> Acesso em: 15 dez. 2011.

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.

TUNDISI, J. G. Água no século 21: enfrentando a escassez. RIMA/IIIE, 2003. 247p. Bridging water research, innovation and management: enhancing global water management capacity. In: PROCEEDINGS OF THE VI REGIONAL WORKSHOP Water Resources and Water Use Problems in Central Asia and Caucasus. IAP, IWEP, **Russian Academy of Sciences**, p.86-94, 2008.

VALENTE et al. Hidrogeneofталato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção sobre TiO₂. **Eclética Química**, v. 27, 2002.

VILAS BOAS, et al.. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.16, n.12, p.1359-1366, 2012.

VILHENA, M. R. **Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento na Economia da Castanha-do-Brasil**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Política Científica e Tecnológica), Instituto de Geociências, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2004.

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

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

VULCAN, T., Cadmium: Spent Energy, www.hardassetsinvestor.com, Acesso em 24 de maio de 2012.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution - the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, n. 3, p. 201-206, 2001.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.

WEBELEMENTS. Chemistry. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 20 de junho de 2013.

WHO - World Health organization. Environmental health criteria 61 - **Chromium**. Geneva, 1988. 256 p.

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.

XIANGLIANG, P.; JIANLONG, W.; DAOYONG, Z. Biosorption of Pb (II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2799 – 2803, 2005.

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, J. Brazil nuts associated health benefits: A review. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 1573 – 1580, 2009.

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.

ZIMBREAN, P. C.; SCHILSKY M. L. Psychiatric aspects of Wilson disease: a review, **General Hospital Psychiatry**, v. 36, n. 1, p. 53-62, 2014.

ZOUBOLIS, A.I.; LOUKIDOU, M.X.; MATIS, K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solution by bacteria strains isolated from metal polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 909 – 916, 2004.

CAPÍTULO II – ARTIGO 1 - APLICABILIDADE DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) COMO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} DE ÁGUAS

RESUMO

Um grande problema ambiental enfrentado pela sociedade é a contaminação de águas por metais pesados. Diante deste problema, estudou-se a utilização de resíduos de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* HBK), como adsorvente natural dos íons metálicos cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e cromo (Cr^{3+}) de águas. O bioissorvente foi caracterizado quanto a sua composição química, morfologia de superfície, presença de grupos funcionais e ponto de carga zero. Parâmetros relativos á adsorção incluindo o pH da solução e a massa de adsorvente foram estudados, e estudos cinética de adsorção, isothermas, eluição e termodinâmica também foram realizados. O carvão ativado foi utilizado para fins de comparação com o bioissorvente. As condições ótimas de sorção foram pH 5,0, 12 g L⁻¹ de adsorvente e 60 minutos de contato de adsorvente e adsorvato. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais para os íons estudados. Para a isoterma de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} os melhores ajustes foram obtidos pelo modelo de Langmuir e para o Cr^{3+} o mais adequado foi o modelo de Freundlich, indicando adsorção em monocamada e em multicamada, respectivamente. O processo adsortivo é de caráter endotérmico para os íons Cd^{2+} e Cr^{3+} , e exotérmico para o Pb^{2+} . Apenas o íon Cr^{3+} apresentou baixa porcentagem de eluição. Devido a maior a eletronegatividade e o raio iônico menor, dos íons metálicos estudados, o íon Pb^{2+} foi o que apresentou maior porcentagem de adsorção, (90,69%). Os resultados mostraram que o bioissorvente a base de cascas de castanhas do Brasil pode constituir uma alternativa sustentável de baixo custo na remoção dos íons metálicos.

Palavras-chave: bioissorvente, contaminação hídrica, adsorção.

ABSTRACT

A major environmental drawback faced by society is the contamination of water by heavy metals. Faced this problem, it was studied the use of residues of brown (*Bertholletia excelsa* HBK), as natural adsorbent of metal ions cadmium (Cd^{2+}), lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{3+}) of water. The biosorbente was characterized as to its chemical composition, surface morphology, presence of functional groups and point of zero charge. Parameters relating to adsorption including the pH of the solution and the mass of adsorbent were studied, and kinetic studies of adsorption isotherms, elution and thermodynamics were also performed. Activated charcoal has been used for purposes of comparison with the biosorbente. The optimum conditions of sorption were pH 5.0, 12 g L^{-1} of adsorbent and 60 minutes of contact in adsorbent and affinity parameter. The kinetic model of pseudo second order was the best fit to the experimental values. For Cd^{2+} and Pb^{2+} the best adjustments were obtained by Langmuir model and for Cr^{3+} the most appropriate was the Freundlich model, indicating adsorption monolayer and multilayer, respectively. The adsorptive process is endothermic character for ions Cd^{2+} and Cr^{3+} , and exothermic for the Pb^{2+} . Only the ion Cr^{3+} showed a low percentage of desorption. Due to the greater the electronegativity and ionic radius smaller, of metal ions studied, the ion Pb^{2+} was the one that presented the highest percentage of adsorption, (90,69%). The results showed that the biosorbent from bark of Brazil nuts may constitute a sustainable alternative for low cost in removal of metal ions.

Keywords: biosorbent, contamination, adsorption.

1 INTRODUÇÃO

Os metais são contaminantes comuns em efluentes industriais e agrícolas. Por não serem biodegradáveis sua ameaça é multiplicada por meio da acumulação no ambiente, através da cadeia alimentar, ou pelo escoamento em águas subterrâneas, onde vão contaminar a água e prejudicar os seus consumidores, como animais e humanos, ou sua própria biota (DHANKHARA e HOODAA, 2011).

Os metais Cd^{2+} e Pb^{2+} são tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos, até em baixas concentrações (PICARDO e FERREIRA da COSTA, 2009); o Cr^{3+} , não é considerado tóxico por diversos autores (GONÇALVES, et al., 2009; BROWN, 1971), porém, seu excesso está associado a efeitos tóxicos em algumas espécies de plantas e a seres humanos, diminuindo a atividade do sistema imunológico, afetando funções dos canais iônicos, receptores e enzimas imersas na porção lipídica de membranas celulares (SPERANZA, et al. 2007; SUWALSKY, et al., 2008).

Várias técnicas têm sido empregadas para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados, entre elas a absorção em carvão ativado (LIN e JUANG, 2009). O carvão ativado é um material poroso com uma grande área superficial, e tem propriedades de adsorção intrínsecas para muitos produtos químicos, porém sua obtenção requer um gasto energético muito grande, sendo inviável por inúmeras vezes (HAYASHI, 2001).

Estas desvantagens, juntamente com a necessidade de métodos mais econômicos e eficientes para a recuperação de metais a partir de águas residuais, resultaram no desenvolvimento de tecnologias de separações alternativas.

Muitos estudos têm sido realizados para encontrar adsorventes de baixo custo, incluindo torta de *Crambe abyssinica Hochst* (RUBIO, et al. 2013), torta de *Moringa oleífera* Lam. (MENEGHEL, et al. 20013), casca de macadâmia (VILAS BOAS, et al. 2012), bagaço de cana (DOS SANTOS, et al. 2011), fungos (DHANKHARA, 2011) dentre muitos outros.

Dentre as biomassas passíveis de se tornar uma alternativa viável tem-se a casca de castanha do Brasil. A amêndoa comestível da espécie é frequentemente citada como o mais importante produto de reservas extrativistas na Amazônia, gerando renda a população, e por não exigir o aniquilamento de suas matrizes, sustentabilidade a floresta (NYBG, 2013).

Neste contexto, considerando a possibilidade de aproveitamento de resíduos, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento do processo de adsorção (cinética, isotermas e termodinâmica de adsorção) sobre a casca de castanha do Brasil *in natura*, na

remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de soluções aquosas fortificadas, além de comparar o biossorvente em estudo com um adsorvente comercial amplamente utilizado: o carvão ativado.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

As cascas de castanha do Brasil foram obtidas de árvores nativas da cidade Curionópolis, Pará, Brasil. As soluções aquosas fortificadas 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. $\geq 99\%$] utilizando água ultrapura (Ultrapurificador Puritech).

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

As determinações de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram realizadas por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS), no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil, e as análises de espectroscopia de infravermelho (IV) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, na cidade de Londrina, Paraná, Brasil.

2.2. Obtenção e caracterização do biossorvente

Após a aquisição, as castanhas foram quebradas, e as cascas moídas em moinho de facas, tipo Wiley (Marconi MA 048). As cascas foram peneiradas utilizando peneiras Bertel 14 e 65 mesh, visando à padronização das partículas.

A fim de avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com o metal, foram realizados estudos de IV, utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1}

com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

A superfície do material foi caracterizada morfologicamente 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.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado a fim de encontrar em qual pH o balanço entre as cargas positivas e negativas presentes na superfície do material é nulo (MIMURA, et al. 2010). Para o procedimento adicionou-se 0,5 g do bioissorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ambos em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após 24 h de agitação (200 rpm, 25°C), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final (MIMURA, et al. 2010).

A determinação dos minerais no bioissorvente foi realizada por meio de digestão nitroperclórica. Para tanto, foram pesados 0,5 g da casca de castanha do Brasil em tubos de ensaio para digestão. Adicionou-se 6 mL do ácido nitroperclórico no tubo, numa proporção de 2:1. O tubo foi levado para o bloco digestor, onde a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir 160°C , onde permaneceu até redução pela metade do volume (aproximadamente 40 minutos). Após a temperatura foi aumentada para 210°C até a obtenção de fumos brancos de HClO_4 e o extrato apresentar-se incolor (aproximadamente 20 minutos). Os tubos foram resfriados e a solução transferida para o balão volumétrico de 50 mL. O volume do balão foi completado com H_2O destilada e deionizada (AOAC, 2002). Por segunte a determinação dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb e Cr foi realizada por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS).

2.3. Estudos de adsorção em função do pH e massa do bioissorventes

Para verificar as melhores condições de adsorção, foram realizados estudos de massa e pH com quantidades crescentes de material adsorvente, 2 a 24 gramas por litro de solução em três condições de pH (4,0 5,0 e 6,0), os quais foram ajustados com soluções de ácido

clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos na concentração de 0,1 mol L⁻¹. 50 ml das soluções aquosas monoelementares fortificadas com os metais Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ (10 mg L⁻¹), foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL com o bioissorvente. Após 1 hora e 30 minutos, em agitação em banho termostaticado (Dubnoff Marconi MA 035) (200 rpm, 25 °C), as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo, sendo então realizada a determinação das concentrações dos metais por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS).

Além disso, foi realizada a determinação do pH final das soluções, com o intuito de determinar o pH das soluções após o contato com o bioissorvente.

A quantidade do metal adsorvida no equilíbrio foi determinada empregando-se a Equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (1)$$

Em que, Q_{eq} é a quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹), C_0 é a concentração inicial do metal em solução (mg L⁻¹), C_{eq} é a concentração final do metal na solução (mg L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente utilizada (g).

A porcentagem do metal adsorvida no equilíbrio foi determinada empregando-se a Equação 2:

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

No qual: $\%R$ é a porcentagem de remoção do íon em solução, C_{eq} é a concentração final do íon em solução (mg L⁻¹) e C_0 é a concentração inicial do íon metálico em solução (mg L⁻¹).

2.4. Cinética de adsorção

Para determinar a cinética de adsorção para o bioissorvente em estudo foram utilizadas as condições ideais de massa e pH encontradas nos testes anteriores. O bioissorvente foi mantido em agitação (200 rpm, 25°C) em banho termostaticado (Dubnoff Marconi MA 035),

com 50 mL das soluções monoelementares fortificadas com Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Cr^{3+} em erlenmeyer de 125 mL, em intervalos de tempo de 5 a 180 min. As soluções foram retiradas e filtradas em papel filtro e determinadas as concentrações dos metais por espectrometria de absorção atômica (FAAS).

Neste estudo foram aplicados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (HO, 2004) pseudossegunda ordem (HO e MCKAY, 2004), Elovich (JUANG e CHEN, 1997; DEBRASSI, et al. 2011) e difusão intrapartícula (WITEK-KROWIAK, et al. 2011; HAN, et al. 2010). Estes modelos estão descritos no Capítulo I, seção 2.6.3.6.

2.5. Obtenção das isotermas de equilíbrio

Para a obtenção das isotermas foram realizados ensaios de adsorção baseados nos resultados obtidos nos testes realizados previamente (massa, pH e tempo). Desta forma, 50 mL das soluções monoelementares fortificadas com Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , em diferentes concentrações iniciais (5 a 200 mg L⁻¹) foram transferidas para erlenmeyers de 125 mL contendo 0,6 g do bioissorvente. O sistema permaneceu em agitação (200 rpm, 25°C) em banho termostaticado (Dubnoff Marconi MA 035) e após a solução foi filtrada em papel filtro qualitativo, para realizar a quantificação dos metais por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS).

A quantidade adsorvida de cada metal foi determinada empregando-se a Equação 1 e a porcentagem de remoção dos metais foi calculada a partir dos resultados obtidos para a concentração no equilíbrio (Equação 2). Os modelos matemáticos usados para descrever os processos de adsorção foram Langmuir (NJOKU, et al. 2011), Freundlich (PEHLIVAN, et al. 2008) e Dubinin-Radushkevich (D-R) (FAROOQ, et al. 2011; KALAVANTHY e MIRANDA, 2010).

O modelo matemático de Langmuir é expresso em sua forma linear pela Equação 3 (NJOKU, et al. 2011).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{mb}} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (3)$$

No qual C_{eq} é a concentração do íon em equilíbrio na solução (mg L^{-1}), Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), Q_m fornece a quantidade máxima de cada íon metálico que pode ser retida pelo adsorvente, ou seja, é a quantidade necessária para a saturação do material adsorvente e, portanto, para a formação da monocamada de adsorção (mg g^{-1}) (MONTANHER, 2011).

O comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L), a qual é calculada pela Equação 4 (RODRIGUES e DA SILVA, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

No qual, C_0 é a concentração inicial de maior valor (mg L^{-1}) e b a constante de Langmuir. Com isso, caso o valor do R_L localizar-se entre 0 e 1, o processo de adsorção é favorável (RODRIGUES e DA SILVA, 2009).

O modelo matemático de Freundlich (Equação 5) supõe que a adsorção seja um processo ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do material adsorvente (PEHLIVAN, et al. 2008) e em sua forma linear, é expressa pela Equação 5:

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

No qual, K_f representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e n indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (SODRÉ, et al. 2001).

O modelo de Dubinin-Radushkevich é considerado mais geral que os demais por não assumir uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante (FAROOQ et al. 2011). Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 6) (FAROOQ et al. 2011), distinguindo processos adsortivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (6)$$

No qual, Q_{eq} é a quantidade de 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 (E) ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o Potencial de Polany.

A energia média de sorção E (kJ mol^{-1}) é calculada pela Equação 7:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (7)$$

O valor de E refere-se à energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente e indica se ocorre uma quimiossorção ou fisiossorção (NJOKU, et al. 2011).

2.6. Eluição

O resíduo utilizado para a construção das isotermas de adsorção foi separado, lavado em água ultrapura, e seco em estufa a 60 ± 2 °C durante 24 h. Em seguida colocado em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo agitado (200 rpm, 25°) durante 60 min em banho termostatizado (Dubnoff Marconi MA 035).

A concentração final do metal em solução foi determinada pelo método citado anteriormente e a porcentagem de eluição calculada pela Equação 8:

$$D = \left(\frac{C_{eq(\text{des})}}{C_{eq(\text{ads})}} \right) 100 \quad (8)$$

Em que, $C_{eq(\text{des})}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(\text{ads})}$ (mg L^{-1}) são as concentrações dos metais pesados desorvida pela casca da castanha do Brasil e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

2.7. Adsorção em função da temperatura

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos 0,6 g de casca de castanha do Brasil, foi mantida em agitação (200 rpm) com 50 mL de solução monoelementar fortificada de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em condição de pH 5,0 com concentração de 50 mg L^{-1} em cinco condições de temperatura (15°C a 55°C) em banho termostaticado (Dubnoff Marconi MA 035). Após 60 minutos, as soluções foram filtradas e a determinação das concentrações dos contaminantes nas alíquotas foi determinada (FAAS).

A partir dos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo. Para isso foram calculadas a energia livre de Gibbs (ΔG) a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) (SARI, et al. 2007; GONÇALVES, et al. 2008).

2.8. Estudos comparativos entre o bioissorvente e o carvão ativado

Com a finalidade de comparar o bioissorvente em estudo com um adsorvente comercial, amplamente empregado na remoção de poluentes em compartimentos hídricos, as mesmas condições utilizadas na obtenção das isotermas e testes de eluição para o bioissorvente a base de cascas de castanhas do Brasil foram aplicadas para o carvão ativado (LIN e JUANG, 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do bioissorventes

A Figura 1 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o adsorvente em ampliação de 160, 1200, 5000 e 12000 vezes (Figura 1) e, conforme pode ser observado, a superfície do adsorvente possui aspecto fibroso e poroso, com a estrutura irregular e heterogênea. Este tipo de morfologia favorece a adsorção dos metais nas diferentes seções deste material (SARI, et al. 2007).

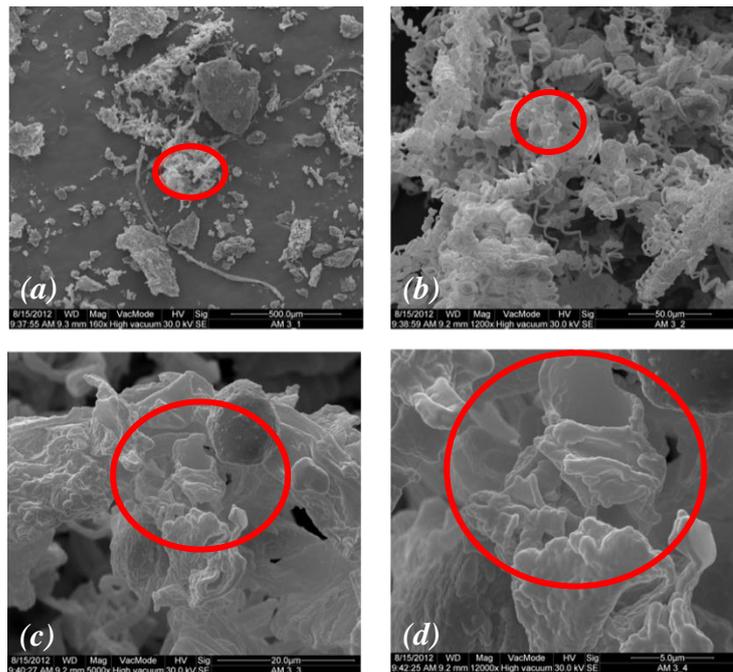


Figura 1. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 1200 (b), 5000 (c) e 12000 (d) vezes.

Segunda Tarley e Arruda (2004) a técnica FT-IR é uma ferramenta importante para a identificação de alguns grupos funcionais característicos, que são capazes de adsorver íons metálicos.

O espectro no IR obtido para a casca da castanha do Brasil (Figura 2) apresentou uma banda intensa em 3458 cm^{-1} correspondente a estiramentos de grupos OH e N-H de amidas. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presente em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES, et al. 2010). O sinal em 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifáticos (TSEZOS, 1984; KUYUCAK e VOLESKY, 1988), estes grupos estão presentes na estrutura da lignina. Em 1739 há a presença de grupamentos C=O de aldeídos (STUART, 2004). Em 1633 cm^{-1} pode ser atribuído o alongamento vibracional de ligações C=O de cetonas e dos grupos carboxílicos ou N-H de amidas (BARBOSA, 2007). A banda em 1056 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina, a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (STUART, 2004; SINGHA e DAS, 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

A partir da análise do espectro de IR, sugere-se que esse material apresenta grupos funcionais, tais como: hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas, que são capazes de adsorver íons metálicos (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; TARLEY e ARRUDA, 2004)

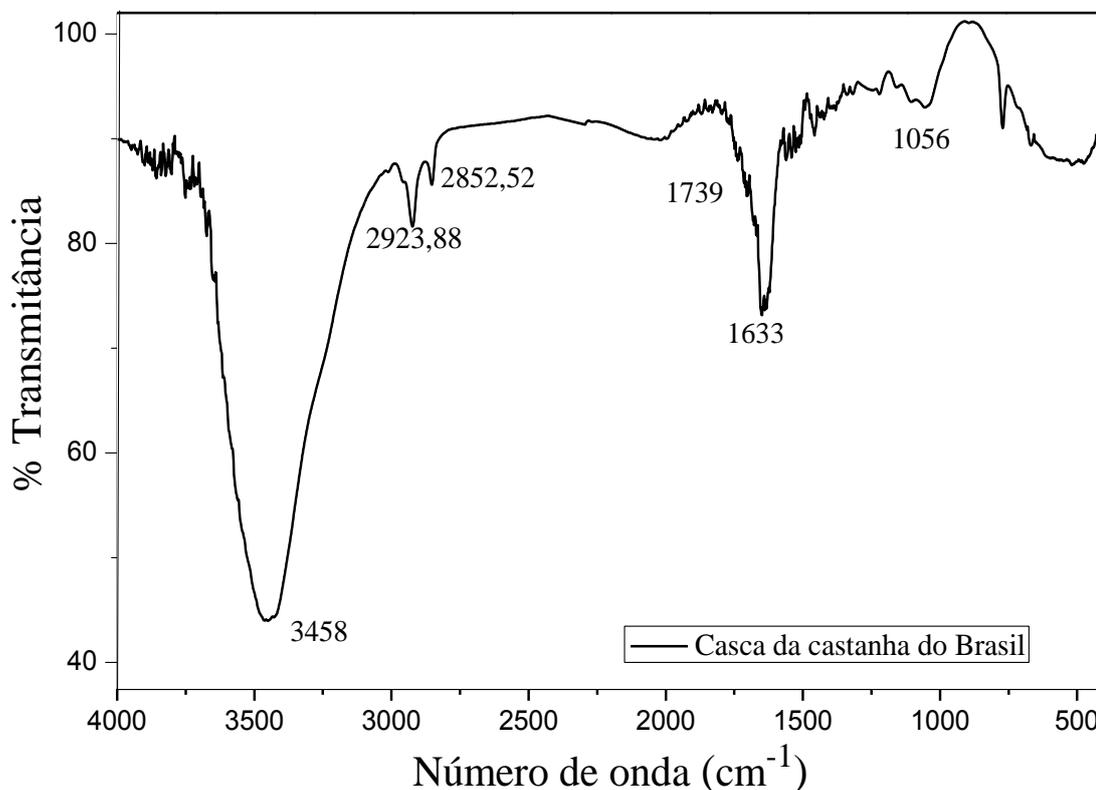


Figura 2. Espectros de infravermelho do adsorvente *Bertholletia excelsa* HBK.

Segunda Mimura et al. (2010) os íons metálicos estão presentes no meio aquoso na forma de cátions, como consequência, a adsorção destes íons dependerá da presença de grupos aniônicos na superfície do bioadsorvente. Sendo que a superfície da casca de castanha do Brasil apresentou um pH_{PCZ} igual a 4,4 (Figura 3) deve-se esperar que para valores de pH mais altos, predomina a presença de cargas negativas na superfície do bioadsorvente, favorecendo a aproximação dos cátions metálicos (TAGLIAFERRO, et al. 2011).

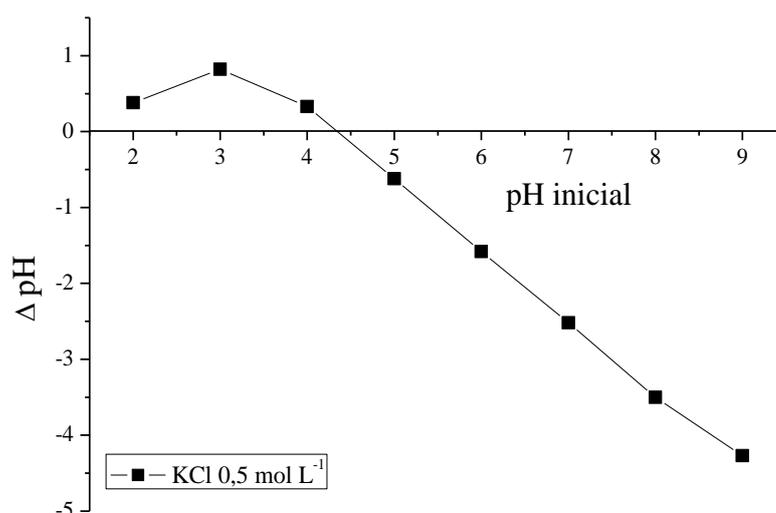


Figura 3. Curva experimental para determinação do pHpcz

A determinação de metais no bioissorvente *in natura* esta apresentada na Tabela 1, onde pode ser observado que não foram quantificados teores de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} acima dos limites de quantificação pelo método utilizado.

Tabela 1. Composição mineral do material adsorvente.

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn	Mn	Cd	Pb	Cr
	g Kg ⁻¹			mg Kg ⁻¹						
Castanha do Brasil	6,51	10,37	0,90	7,05	80,07	5,10	15,13	<LQ	<LQ	<LQ

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

3.2. Dependência do pH e massa do adsorvente

O pH da solução tem efeitos significativos na solubilidade, especiação e capacidade de bioissorção dos íons metálicos (SHENG, et al. 2004), podendo influenciar também na competição entre o metal e os íons H^+ pelos sítios ativos (BONELLI, et al. 2001).

A Figura 4 ilustra os resultados da influencia da massa do bioissorvente e o pH das soluções monoelementares de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

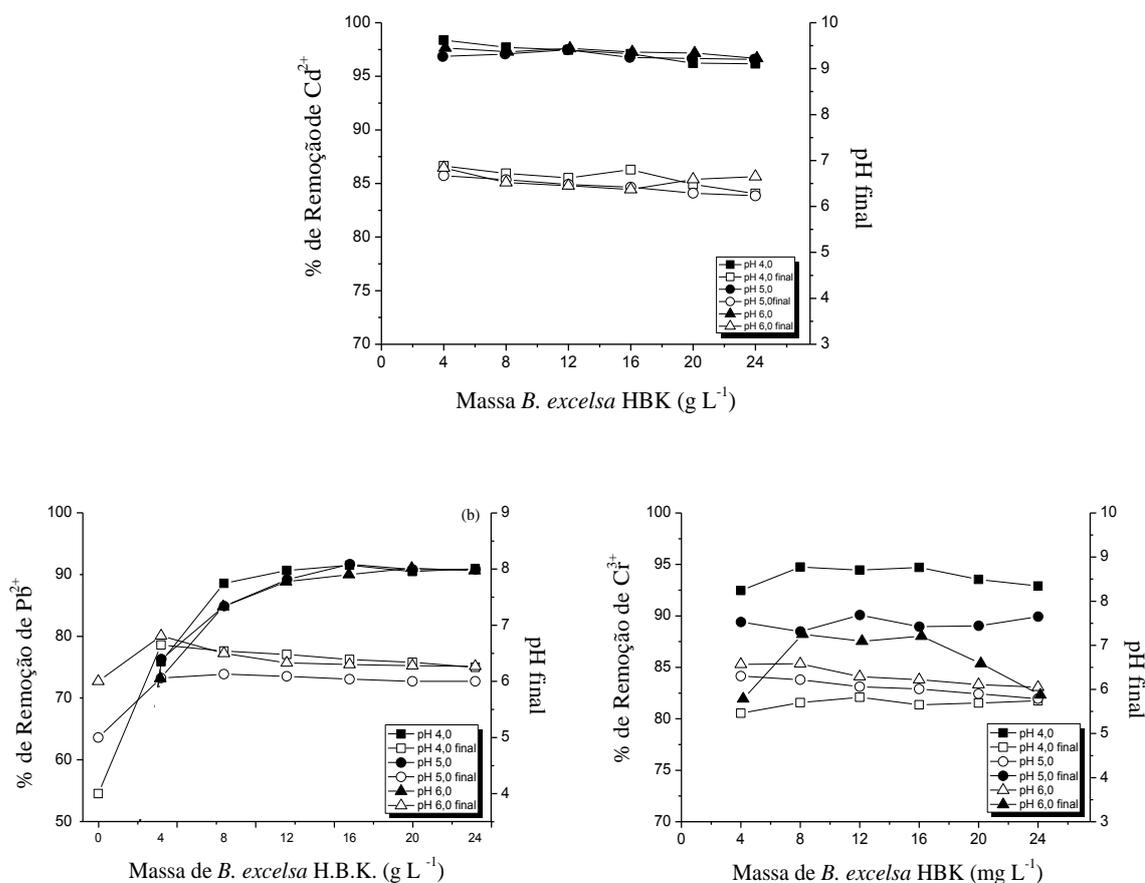


Figura 4. Efeito da massa do adsorvente, do pH da solução e no pH final da solução na remoção de Cd²⁺ (a), Pb²⁺ (b), e Cr³⁺ (c) (C₀: 10 mg L⁻¹; 4 a 24 g L⁻¹; 90 min; 200 rpm; 25 °C).

Para a adsorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ foi possível perceber que o pH da solução não influenciou significativamente a taxa de adsorção. Desta forma, o pH inicial para os testes de adsorção foi fixado em 5,0, visto que, em baixos valores de pH, os grupos carboxílicos não estão dissociados e não podem ser ligados aos íons metálicos na solução, e um aumento no valor do pH provocaria a desprotonação destes grupos (BONELLI, et al . 2001).

Já para o íon Cr³⁺ houve uma maior adsorção em solução de pH 4,0 (Figura 4), mesmo sendo 4,4 o p*H*_{pcz} do bioadsorvente. Este fato sugere que o íon Cr³⁺ possa estar interagindo por meio de complexos de esfera interna com o bioadsorvente. Porém, nos posteriores testes de adsorção optou-se em trabalhar com soluções de Cr³⁺ a pH 5,0.

Com os resultados obtidos para a massa dos bioadsorventes (Figura 4), optou-se que para os testes posteriores a quantidade para a remoção dos íons Cd, Pb e Cr é 12 g L⁻¹, sendo que

para quantidades mais elevadas a este valor, a porcentagem de remoção mostrou-se pouco variável.

Além disso, este material natural também aumenta o valor do pH da solução (Figura 4), tornando-se semelhante à recomendada pelo CONAMA (valores de pH entre 5 e 9) (BRASIL, 2005). Resultados semelhantes foram encontrados por Tarley e Aruda (2004) na remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , utilizando como material adsorvente cascas de arroz.

3.3. Cinética de adsorção

A porcentagem de remoção aumenta rapidamente no estágio inicial (0 - 20 min) atingindo o equilíbrio neste mesmo tempo para os metais Cd^{2+} e Cr^{3+} , e por volta de 40 min de contato atingi o equilíbrio para o metal Pb^{2+} , conforme apresentado na Figura 5.

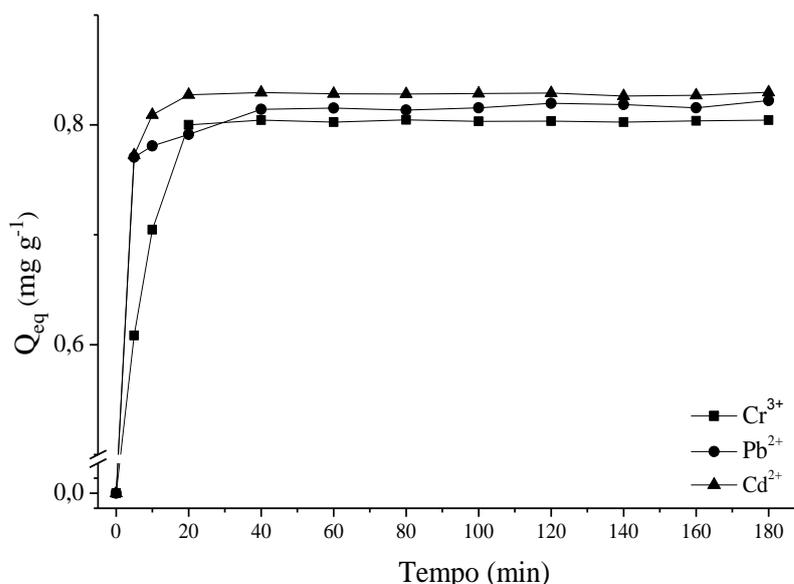


Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g^{-1}) de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} para o adsorvente casca de castanha do Brasil (C_0 : 10 mg L^{-1} ; 12 g L^{-1} ; pH 5,0; 5 a 180 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Porém um tempo superior foi escolhido para a obtenção das isotermas de adsorção (60 min) principalmente pela certificação de que o sistema esteja em equilíbrio (MENEGHEL, et al. 2013).

A Figura 6 ilustra os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula obtidos a partir dos dados do experimento.

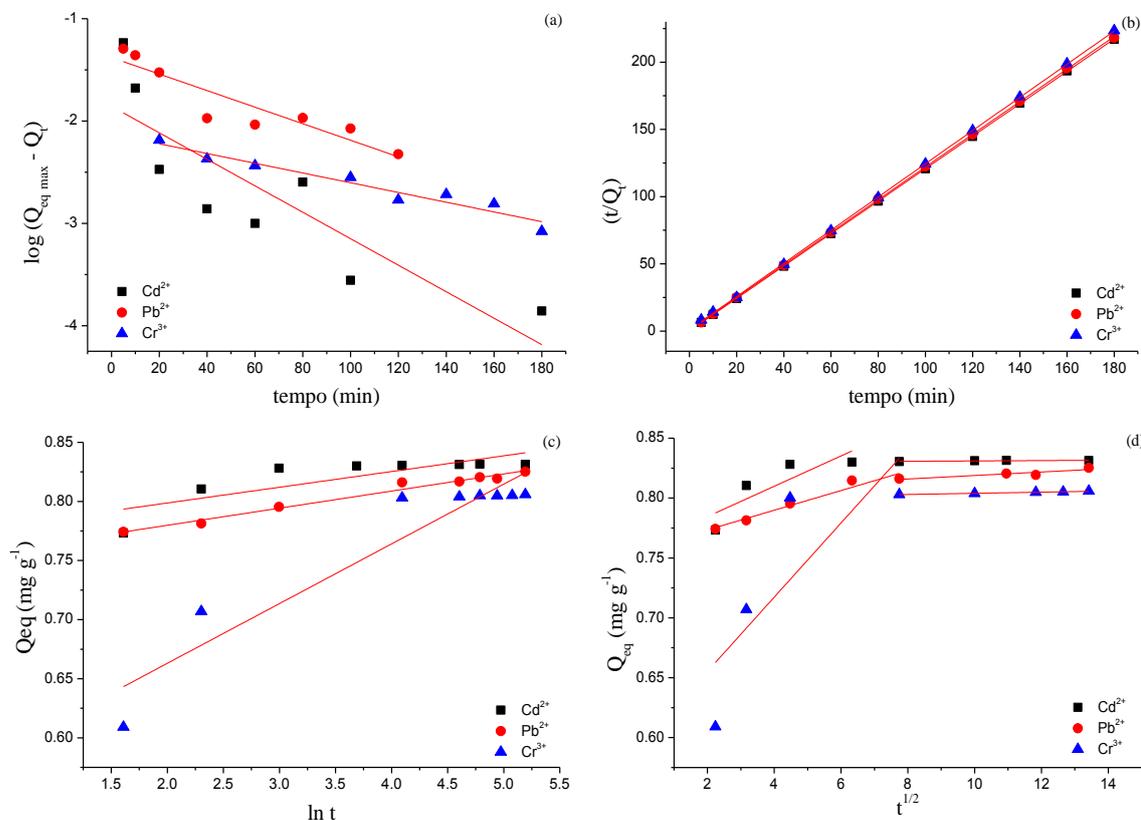


Figura 6. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pelo adsorvente.

Os resultados obtidos de acordo com os modelos cinéticos de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} são apresentados na Tabela 2.

O modelo de pseudoprimeira, não explica de maneira convincente o fenômeno observado, pois os valores do coeficiente de determinação (R^2) são inferiores a um, sendo ainda os valores de $Q_{\text{eq}(\text{calc.})}$ deste modelo bastante inferiores quando comparados aos valores de $Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$. Diferentemente, o modelo de pseudossegunda ordem, a combinação entre o elevado valor de R^2 e a proximidade entre $Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$ e $Q_{\text{eq}(\text{calc.})}$, sugerem que o processo de adsorção tem a característica de quimissorção (HO e MCKAY, 1999; FEBRIANTO, et al. 2009; FENG, et al. 2011).

O modelo de difusão intrapartícula é uma representação aproximada da cinética de difusão dos poros, sem considerar os impactos possíveis da dimensão dos poros (GUPTA, et

al. 2011). Se os dados apresentam gráficos multilíneares, dois ou mais passos podem influenciar o processo de sorção. As constantes de C_i não sendo zero indicam que as linhas não passam pela origem. Este fato mostra que a poro de difusão não foi o passo limitante (HAN, et al., 2010). Este fato sugere que a adsorção na superfície é significativa e que os poros adsorptivos estão na superfície do material.

O modelo de Elovich não se ajustou a adsorção dos íons estudados (DEBRASSI, et al., 2011).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre casca de castanha do Brasil para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegrunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

	<i>Pseudoprimeira ordem</i>			<i>Pseudossegrunda ordem</i>		
	K_1 (min^{-1})	$Q_{\text{eq(cal.)}}$ (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$Q_{\text{eq(cal.)}}$ (mg g^{-1})	R^2
Cd^{2+}	-0,030	0,014	0,694	4,799	0,833	0,999
Pb^{2+}	-0,018	0,042	0,827	2,463	0,822	0,999
Cr^{3+}	-0,011	0,008	0,928	1,227	0,810	0,999
<i>Elovich</i>						
	A ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	B (g mg^{-1})	R^2	$Q_{\text{eq (exp.)}}$ (mg g^{-1})		
Cd^{2+}	0,772	0,013	0,623	0,822		
Pb^{2+}	0,751	0,015	0,976	0,807		
Cr^{3+}	0,562	0,050	0,878	0,777		
<i>Difusão intrapartícula</i>						
	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)		C_i (mg g^{-1})		R^2	
	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B
Cd^{2+}	0,023	$1,958 \times 10^{-4}$	0,726	0,829	0,822	0,748
Pb^{2+}	0,750	0,806	0,010	0,001	0,996	0,854
Cr^{3+}	0,084	$4,791 \times 10^{-4}$	0,427	0,799	0,975	0,972

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 pseudossegrunda 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.

3.4. Influência das concentrações iniciais de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}

Como ilustra a Tabela 3, de maneira geral em determinadas concentrações a eficiência da casca de castanha do Brasil é semelhante ao carvão ativado.

Para concentrações iniciais de Cd^{2+} e Cr^{3+} de até 40 mg L^{-1} , o biossorvente em estudo adsorveu mais que 95% dos íons metálicos, equiparando-se ao carvão ativado que adsorveu entre 97 a 100%.

Já para o íon Pb^{2+} , em soluções de até 140 mg L^{-1} a adsorção com a casca se manteve em torno de 96% de remoção, próxima da adsorção do carvão ativado que se manteve em torno de 100% de adsorção.

Para estas concentrações iniciais a concentração dos metais na solução após a adsorção pela casca de castanha do Brasil foi de $0,95\text{ mg L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e de $5,57\text{ mg L}^{-1}$ para o Pb^{2+} . Estes valores estão acima dos valores aceitáveis pelas resoluções do CONAMA nº 357 de 2005 e nº 430 de 2011 (Brasil, 2005; Brasil, 2011a) e da portaria 2.914 do M.S de 2011 (Brasil, 2011b), isto devido à alta concentração inicial do metal na solução,

Já para o Cr, a concentração remanescente foi de $0,99\text{ mg L}^{-1}$ estando abaixo do valor aceitável pela resolução nº 430 de 2011 do CONAMA, que dispõem sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes (Brasil, 2011a).

De todos os íons metálicos estudados, o íon Pb^{2+} foi o que obteve a maior média de adsorção (90,69%) seguido pelo Cd^{2+} (88,50%) e Cr^{3+} (85,18%). Este fato pode ser explicado pela maior eletronegatividade do íon Pb^{2+} (1,85) em comparação aos íons Cd^{2+} e Cr^{2+} (1,52 e 1,6, respectivamente) o que conforme Sag et al. (2002), quanto maior a eletronegatividade, maior será a interação para o processo de adsorção. Além disso, o íon Pb^{2+} apresenta raio iônico hidratado de 4,01, seguido pelo Cd 4,26 e Cr 4,61, o que segundo Srivastava et al., (2008) favorece uma maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente, resultando em uma maior capacidade de adsorção.

Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pelo adsorvente casca de castanha do Brasil (CB) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C0).

		$C_0\text{ (mg L}^{-1}\text{)}$									
		5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
		% Remoção									
Cd^{2+}	CB	95,5	99,6	98,0	93,9	78,0	73,0	66,0	61,0	54,0	50,6
	CA	96,9	98,6	98,7	98,7	98,8	99,0	98,5	98,1	96,7	94,3
Pb^{2+}	CB	92,4	98,4	99,0	99,0	99,0	98,0	98,0	96,0	76,6	41,6
	CA	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	99,9
Cr^{3+}	CB	96,0	98,0	98,0	92,2	87,2	83,3	78,0	76,0	75,2	69,1
	CA	99,6	99,7	99,9	100,0	98,0	97,2	92,9	87,6	73,8	63,7

Todos estes dados corroboram para o uso de biossorventes naturais, visto que o carvão ativado é resultado de modificações físico-químicas, que resultam em um alto custo de

produção do mesmo, enquanto que os adsorventes naturais são de baixo custo e alta disponibilidade.

Além disso, segundo estudo desenvolvido por Oliveira (2008) em efluentes industriais de bateria e de curtume, por exemplo, a concentração de Pb^{2+} e Cr^{3+} não ultrapassou 2,66 e de 2,11 $mg L^{-1}$, respectivamente. Desta forma, a casca de castanha pode substituir o carvão ativado para estes efluentes.

3.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio descrevem a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente relacionada à concentração da solução em equilíbrio dinâmico (WITEK-KROWIAK, et al. 2011).

São ilustradas as isotermas de adsorção obtidas pela casca de castanha do Brasil Figura 7 (a) e pelo adsorvente comercial carvão ativado Figura 7 (b) para a adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Na Figura 8 são ilustradas as linearizações por Langmuir (a e b), Freundlich (c e d) e Dubinin-Radushkevich (e e f) para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} para os adsorventes castanha do Brasil e carvão ativado, respectivamente. Os resultados das linearizações estão apresentados na Tabela 4.

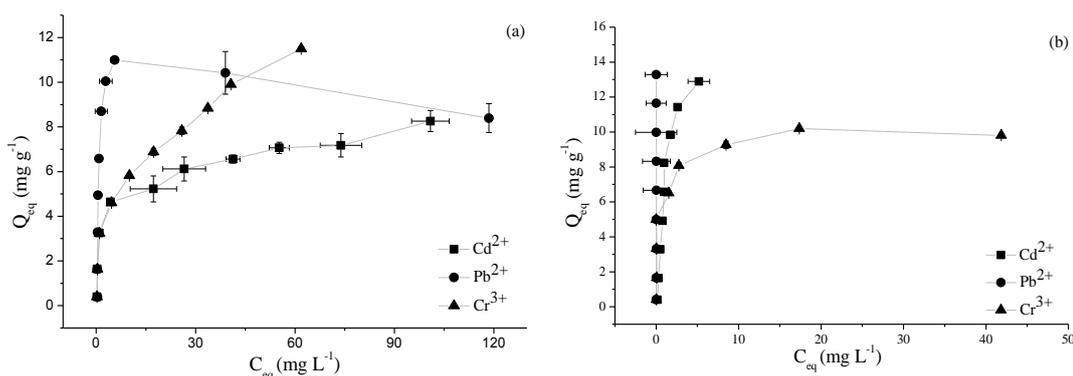


Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre os adsorventes castanha do Brasil (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 5 a 200 $mg L^{-1}$; 12 $g L^{-1}$; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).

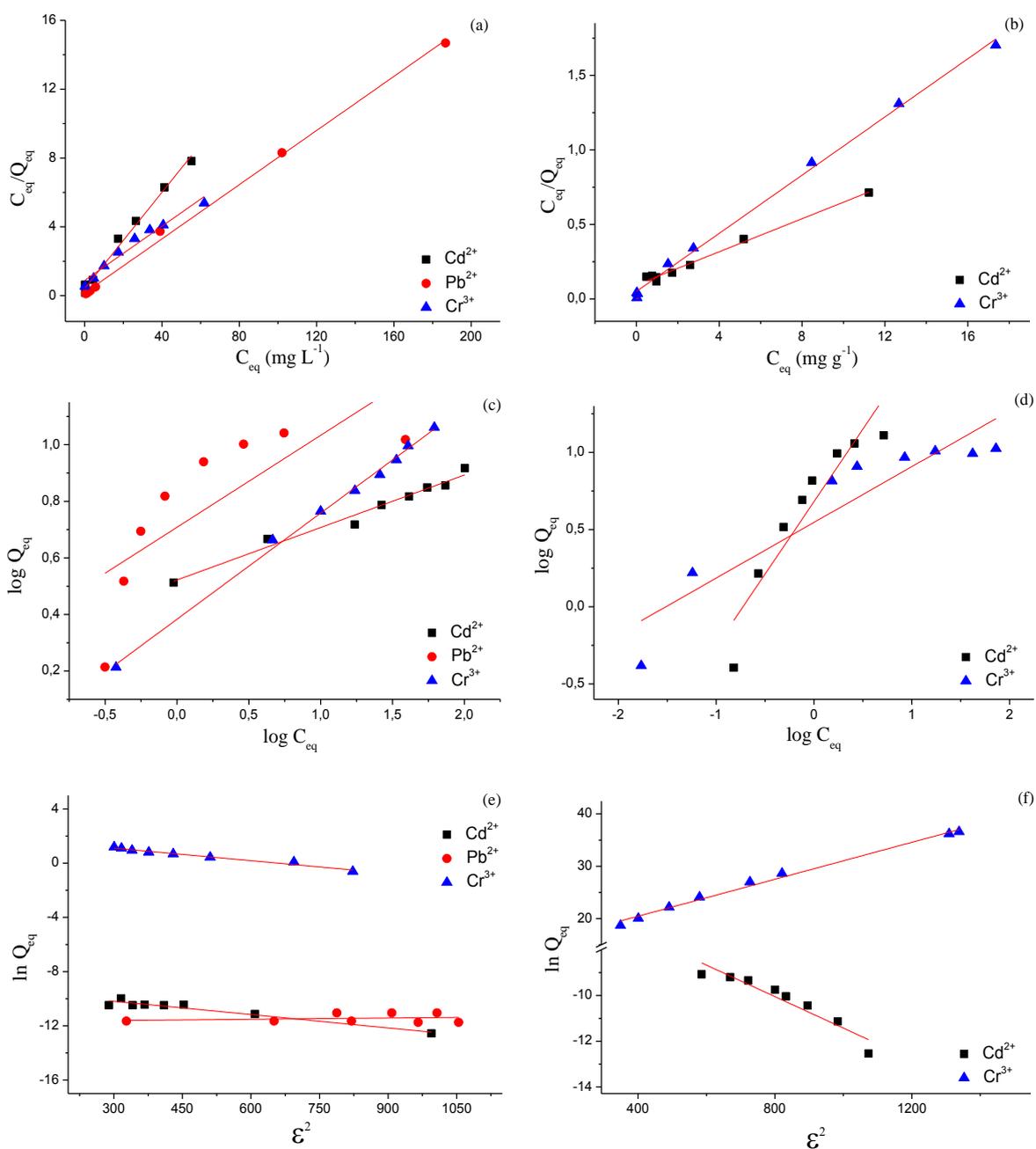


Figura 8. Linearizações por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o biossorbente castanha do Brasil (a, c e e) na adsorção dos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} e carvão ativado (b, d e f) na adsorção dos Cd^{2+} e Cr^{3+} .

Como pode ser observado na Figura 7, as isotermas obtidas para a biossorção de Cd^{2+} e de Cr^{3+} , pela casca de castanha do Brasil, e de Cd^{2+} , para o carvão ativado, mostram um comportamento típico de isotermas do “grupo L” (de Langmuir), que indicam à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, com altas capacidades de remoção nas concentrações mais baixas e tendendo a saturação nas concentrações superiores (GILES, et al. 1996).

A isoterma obtida para a adsorção de Cr^{3+} para o carvão ativado, e de Pb^{2+} para o biossorventes em estudo, mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva, que pode ser atribuído à grande facilidade de adsorção nos poros do material.

Para a adsorção de Pb^{2+} em carvão ativado, a porcentagem de remoção apresentou valores altos, chegando a 100% para algumas concentrações iniciais. Esse comportamento pode ser observado na isoterma de adsorção (Figura 7 (b)) que mostra valores nulos de C_{eq} , impossibilitando a construção da isoterma, portanto, não podendo ser enquadrada em nenhuma classificação proposta por Giles et al., (1960).

Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para casca de castanha do Brasil e carvão ativado na adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Parâmetros	Adsorvente				
	-----Castanha do Brasil-----			----Carvão Ativado----	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}
Langmuir					
q_m (mg g^{-1})	7,453	10,777	12,689	18,038	9,933
b ou KL (L mg^{-1})	0,074	0,009	0,070	0,005	0,003
R_L	0,063	0,362	0,067	0,487	0,609
R^2	0,994	0,998	0,962	0,989	0,999
Freundlich					
K_f (L g^{-1})	3,326	5,108	2,416	5,275	4,028
n	5,391	3,078	2,665	1,707	2,256
R^2	0,973	0,533	0,996	0,866	0,903
Dubinin-Radushkevich					
Q_d (mol g^{-1})	$6,4 \times 10^{-5}$	$6,27 \times 10^{-5}$	7,689	0,010	0,0002
E (kJ mol^{-1})	12,328	16,222	12,721	8,519	15,076
R^2	0,926	0,739	0,970	0,892	0,967

q_m = capacidade máxima de adsorção; b = força de interação adsorvente-adsorvato; K_f = capacidade de adsorção; n = heterogeneidade do sólido; R^2 = coeficiente de determinação; Q_d = capacidade de adsorção; E = energia média de sorção.

Analisando a Tabela 4, para a adsorção de Cd^{2+} , o modelo de Langmuir e Freundlich foram os que melhor se ajustaram para a adsorção em cascas de castanha do Brasil, os quais apresentaram R^2 satisfatórios (0,994 e 0,973, respectivamente). Assim, de acordo com Gonçalves Jr et al. (2012), a adsorção ocorrerá tanto em monocamadas como em multicamadas. Para a adsorção de Cd^{2+} em carvão ativado todos os modelos mostraram ajuste, indicando que existe mais de um tipo de sítio ativo interagindo com o metal.

O modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção de Pb^{2+} foi Langmuir ($R^2=0,998$), não obtendo linearizações a nenhum dos modelos matemáticos quando relacionado à

adsorção sobre o carvão ativado, devido à alta porcentagem de adsorção. Assim, pode-se inferir que os sítios ativos de adsorção são distribuídos de forma homogênea na superfície do adsorvente, não existindo interação entre as moléculas e estas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, admitindo assim uma adsorção em monocamadas (NJOKU, et al., 2011)

Em relação à adsorção de Cr^{3+} sobre a casca de castanha do Brasil, todos os modelos apresentaram ajuste satisfatório e com valores de R^2 próximos entre si. Este fato sugere que o processo de adsorção é influenciado pela heterogeneidade da superfície do adsorvente, existindo mais de um tipo de sítio ativo interagindo com o metal (ÖZCAN, et al. 2005; FÁVERE, et al. 2010).

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) mostram que os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e D-R ajustaram-se matematicamente a adsorção de Cr^{3+} pelo carvão ativado, sendo que o modelo matemático de Langmuir descreve melhor os dados de adsorção para o material, ou seja, o processo ocorre em monocamada com uma energia de sorção equivalente para todos os sítios ativos (SHENG, et al. 2004; FÁVERE, et al., 2010).

Em relação ao modelo de Langmuir (Tabela 4), a quantidade máxima de adsorção (Q_m) apresentou resultados satisfatórios para a casca de castanha do Brasil, com valores superiores para Cr^{3+} em relação ao carvão ativado. No entanto, os demais valores de Q_m se mostraram superiores para o carvão ativado.

O parâmetro b é uma constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir, que expressa uma afinidade entre o sorvente e sorbato (SHENG, et al. 2004). Desta forma, analisando este parâmetro, pode-se concluir que a afinidade entre o biossorvente e os metais em estudo é maior se comparada a afinidade do carvão ativado pelos metais, indicando assim que no processo de adsorção estes metais ficam intimamente ligados aos sítios de adsorção do biossorvente casca de castanha do Brasil.

Segundo Lin e Juang (2002) o parâmetro R_L de Langmuir classifica como adsorção favorável aquela que estiver entre 0 e 1, sendo que quanto maior o valor de b , menor será o parâmetro R_L , indicando que a força de interação entre adsorvente e adsorvato é alta. Para este estudo, todos os R_L obtidos para a adsorção em casca de castanha do Brasil foram inferiores aos valores obtidos para o parâmetro R_L do adsorvente carvão ativado, indicando que a força de interação entre a casca de castanha do Brasil e os metais em estudos é maior do que a interação dos metais com o carvão ativado.

Na linearização por Freundlich, o parâmetro n superior a 1 indica a presença de sítios altamente energéticos a intensidade da interação do adsorvente com o adsorbato (SODRÉ, et al. 2001). Este comportamento de alta interação energética e alta reatividade pode ser observado para os valores apresentados na Tabela 4 para todos os metais e em ambos os adsorventes estudados.

A energia média de sorção (E), relacionada ao modelo matemático de D-R, é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente (FÁVERE, et al., 2010). Este parâmetro fornece informações sobre a natureza da adsorção, distinguindo-a de física ou química. Todos os valores de E do modelo D-R estão entre 8 e 20 kJ mol^{-1} , o que caracteriza o predomínio da adsorção química (FÁVERE, et al., 2010; FAN, et al., 2008).

A Tabela 5 compara os valores de Q_m desse resíduo com outros estudos de biossorventes para os íons Cd, Pb e Cr.

Tabela 5. Comparação entre diferentes valores de Q_{eq} de Langmuir para biossorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Metal	Biossorvente	Q_m (mg g^{-1})	Referencia
Cd	Pinus elioti	6,30	Strey, et al., 2013
	Casca de castanha do Brasil	7,45	este estudo
	M. oleifera Lam	7,86	Meneghel, et al., 2013a
	C. abyssinica	19,34	Rubio, et al., 2013b
	Jatropha	31,69	Nacke, et al., 2013
Pb	Casca de castanha do Brasil	10,78	Este estudo
	M. oleifera Lam	12,24	Meneghel, et al., 2014
	Casca + bagaço de Mandioca	24,81	Schwantes, et al., 2013
	Bagaço de mandioca	25,16	Schwantes, et al., 2013
	Casca de Mandioca	29,26	Schwantes, et al., 2013
Cr	Farelo de arroz	0,13	Oliveira et al., 2005
	M. oleifera Lam	3,19	Meneghel, et al., 2013b
	C. abyssinica	6,81	Rubio, et al., 2013a
	Palha de sorgo	9,35	Garcia-Reyes e Rangel-Mendez, 2010
	Palha de aveia	12,10	Garcia-Reyes e Rangel-Mendez, 2010
	Casca de castanha do Brasil	12,69	Este estudo

Para o íon Cr^{3+} (Tabela 5), constatou-se uma maior eficiência deste adsorvente em comparação aos outros estudos. Já em relação à adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , outros biossorventes

naturais apresentaram maior capacidade máxima de adsorção. Este fato pode ser devido às características de cada material, como porosidade, quantidade de lignina, entre outros fatores.

Os parâmetros matemáticos, bem como a análise das isotermas construídas, indicaram que o biossorvente obtido a partir da casca castanha do Brasil é um excelente e econômico biomaterial para a adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em soluções contaminadas pelo mesmo, comparando-se ao adsorvente comercial carvão ativado.

3.6. Infravermelho após a adsorção

A Figura 9 apresenta o gráfico de Infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} . Não foi possível verificar diferença entre os espectros de infravermelho antes (Figura 9(a)) e após a adsorção dos íons metálicos (Figura 9(b)).

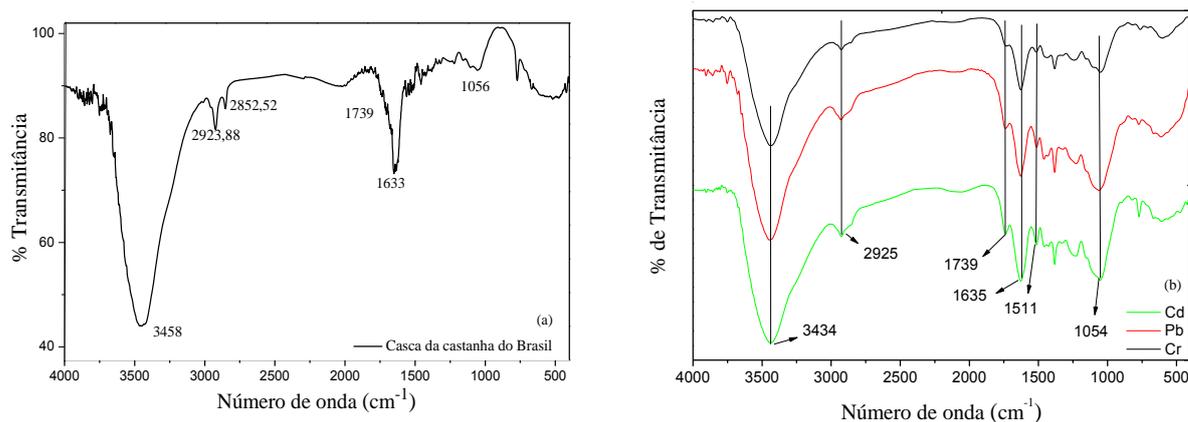


Figura 9. Espectros de infravermelho do adsorvente *Bertholletia excelsa* HBK após a adsorção de Cd^{2+} (—), Pb^{2+} (—) e Cr^{3+} (—).

3.7. Eluição

Pode-se observar na Tabela 6 que para o Cd^{2+} e para o Pb^{2+} , do total adsorvido pelos adsorventes em estudo, obteve-se uma alta porcentagem de eluição, o que se torna uma importante característica ao considerar a recuperação do íon metálico e reutilização destes materiais para novos processos adsorptivos.

Tabela 6. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca de castanha do Brasil (CB) e pelo carvão ativado (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; 12 g L^{-1} ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).

Adsorvente	% Adsorção			% Eluição		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
CB	88,50	90,69	85,18	76,54	85,63	1,72
CA	92,75	99,98	93,41	97,88	46,69	13,41

No entanto, para o Cr^{3+} , foram obtidas taxas de eluição extremamente baixas para ambos os adsorventes utilizados. Resultados semelhantes foram obtidos por Meneguel et al. (2012) onde encontraram baixas taxas de desorção para o íon Cr^{3+} em resíduos de *Moringa oleífera* Lam, onde segundo os autores, a baixa eluição indica a ocorrência de uma forte interação entre adsorvato e adsorvente.

Segundo Ferraz et al. (2004) o metal cromo forma várias camadas de sorção na superfície da biomassa, o que torna mais fácil desorver camadas externas de Cr^{3+} do que as camadas mais internas que estarão ligadas a sítios de maior afinidade.

Kratochvil et al. (1998) observaram uma tendência semelhante com o Cr^{6+} a partir de eluição de algas *Sargassum*, os autores sugerem que, em grandes concentrações do metal este se ligará preferencialmente aos sítios com maior afinidade, e após se ligará a sítios de baixa afinidade. Portanto, é mais fácil de se recuperar os íons Cr^{3+} ligados aos sítios de baixa afinidade.

3.8. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 7.

O valor negativo de variação de energia livre (ΔG) para a adsorção de Cd^{2+} e Cr^{3+} é uma indicação de um processo espontâneo e favorável pelo qual não é necessária nenhuma entrada de energia a partir do exterior do sistema (SARI, et al. 2007; GONÇALVES, et al 2008). Ainda sobre os valores de ΔG é possível verificar que eles diminuem com o aumento da temperatura, e segundo Farooq et al. (2011), esta diminuição dos valores de ΔG à medida que a temperatura aumenta, ilustra um aumento na espontaneidade do processo.

O valor positivo da entropia (ΔS) para os íons Cd^{2+} e Cr^{3+} sugerem um aumento na desordem na interface sólido líquido, indicando um aumento da aleatoriedade, do sistema (PAVAN, et al. 2008).

No caso do Pb^{2+} , os valores de ΔG são positivos, e tendem a aumentar com o aumento da temperatura, indicando que houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que a reação não é espontânea (SARI, et al. 2007). O valor negativo de ΔS mostra uma diminuição na desordem interface sólido líquido durante a adsorção do chumbo.

Os valores de ΔH positivos, para os íons Cd^{2+} e Cr^{3+} , indicam um sistema endotérmico (PAVAN, et al. 2008). Já para o valor negativo de ΔH para o íon Pb^{2+} ($-0,012 \text{ kJ mol}^{-1}$), como se mostra na Tabela 7, indica a natureza exotérmica da adsorção (SARI, et al. 2007; GONÇALVES, et al 2008). Mesmo os valores da entalpia sendo inferiores a 40 kJ mol^{-1} , caracterizando um processo de adsorção física (MIMURA, et al. 2010) os outros parâmetros observados como o valor da energia média de sorção (E) e o melhor ajuste obtido pelo modelo de pseudosegunda ordem confirmam sua natureza química.

Tabela 7. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} Cr^{3+} sobre o biossorvente casca de castanha do Brasil.

	Temperatura (°C)	Q_{eq} (mg g^{-1})	ΔG (10^{-3}) (J mol^{-1})	ΔH (10^{-3}) (J mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1})	R^2
Cd^{2+}	15	3,991	-10,272			
	25	3,996	-10,629			
	35	3,996	-10,985	1,120	0,036	0,962
	45	4,005	-11,342			
	55	4,020	-11,698			
Pb^{2+}	15	4,129	5,547			
	25	4,125	5,744			
	35	4,116	5,941	-12,055	-0,002	0,956
	45	4,121	6,137			
	55	4,122	6,334			
Cr^{3+}	15	3,371	-6,891			
	25	3,518	-7,130			
	35	3,590	-7,370	4,845	0,024	0,988
	45	3,670	-7,609			
	55	3,918	-7,848			

Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (kJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia (J mol^{-1}).

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a casca de castanha do Brasil tem afinidade e efetiva capacidade de remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de soluções contaminadas.

Conforme os dados obtidos pelos modelos de pseudossegunda ordem e Dubinin-Radushkevich o processo tem natureza química. Os modelos matemáticos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich se ajustaram a adsorção de Cr. Para Pb^{2+} o melhor ajuste foi obtido apenas pelo modelo de Langmuir e para o Cd^{2+} Langmuir e Freundlich.

O biossorvente apresentou porcentagens de adsorção semelhantes ao carvão ativado, para concentração inicial de Cd^{2+} e Cr^{3+} de até 40 mg L^{-1} , e para o Pb^{2+} até 140 mg L^{-1} .

A utilização da casca de castanha do Brasil como material adsorvente, visa o aproveitamento e a valorização deste coproduto de baixo custo e de fácil acesso, sendo uma alternativa viável para o tratamento de soluções aquosas contaminadas, aumentando, desta forma, a cadeia produtiva da espécie.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDOR E. I., VOLESKY F. B. Desorption of cadmium from algal biosorbent. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 73, n. 4, p. 516–522, 1995.

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

BARBOSA, L. C. A. **Infrared spectroscopy for characterization of organic compounds**, Ed. UFV: Viçosa, 2007, 189 p.

BEZERRA I. M. T., et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639-645, 2011.

BONELLI, P. R. et al. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v. 76, n. 1, p. 15-22, 2001.

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.

BROWN, B.; ABSANULLAH, M. Effects of heavy metals on mortality and growth. **Marine Pollution Bulletin**, v. 2, p. 182–187, 1971.

CARVALHO, T. E. M. et al. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

Construção verde, Agencia Fapesp (2008) disponível em: <http://agencia.fapesp.br/9664.html>

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DING, Y. et al. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 20-25, 2012.

DHANKHAR, R.; HOODA, A. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, **Environmental Technology**, v. 32, n. 5, p. 467-491, 2011.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium, **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2011.

FAN, T. et al. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, p. 655-661, 2008.

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

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H.G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-hidroxil) 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. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

FERRAZ, A.; TAVARES I.; TEIXEIRA JR. M.T.A. Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 105, p. 11–20, 2004.

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.

GILES, C. H. et al. 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. et al. 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. et al. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônico 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.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 31, n. 1, p. 103 – 108, 2009.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA G. K. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1-2, p.39-58, 2011.

HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo Hexavalente através de Processo de Biossorção em Algas Marinhas**. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140 – 1149, 2010.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

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.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura – 2011. Dispo

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2010/default.shtm>. Acesso em: 30/05/2013.

JEFFERIES, D. J.; FIRESTONE, P. Chemical analysis of some coarse fish from a Suffolk river carried out as part of the preparation for the first release of captive-bred otters. **Journal of Otter Trust**, v. 1, n. 18, p. 17–22.

JUANG, R.S.; CHEN, M. L. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 813–820, 1997.

KALAVANTHY, M. H.; MIRANDA, L. R. *Moringa oleifera* – A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188 – 199, 2010.

KAZEMIAN, H.; MALLAH, M. Removal of chromate ion from contaminated synthetic water using mcm-41/zsm-5 composite. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 73-77, 2008.

KUMAR, K.V.; ANDPORKODI, 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.

KUYUCAK, N.; VOLESKY B. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 33, n. 7, p. 815–855, 1988.

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.

LIN, S.; JUANG R. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p.1336-1349, 2009.

MADAENI, S. S.; MANSOURPANAH, Y. C. O. D. Removal from concentrated waste water using membranes. **Filtration and Separation**, v. 40, n. 8, p. 40–46, 2003.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution** v. 224, p. 1383-1396, 2013a.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, p. 1104-1110, 2013b.

MENEGHEL, A. P. et al. Studies of Pb adsorption by Lam. seeds from an aqueous medium in a batch system. **Water Science and Technology**, v. 69, p. 163-169, 2014.

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.

NACKE, H. et al. 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, p. 367-372, 2013.

NJOKU, V. O. et al. 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.

NYBG- The New York Botanical Garden. The Brazil nut Industry- Past, present and the future. Disponível em: <<http://www.nybg.org/bsci/braznut/>>. Acesso em: 19 ago. 2013.

OLIVEIRA, A. H. A. **Remoção de Pb(II) e Cr(VI) de efluentes industriais utilizando resíduos de Ipê (*Tabebuia* spp.), Maçaranduba (*Manikara* spp.) e Pequiá (*Caryocar* spp.)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008, 60 p.

ÖZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ion onto seeds of *Capsicum annum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 200–208, 2005.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 703-712, 2008.

PEHLIVAN, E. et al. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3520-3527, 2008.

PICARDO, M.; FERREIRA DA COSTA A. Continuous thorium biosorption - Dynamic study for critical bed depth determination in a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v.100, n. 1, p. 208-210, 2009.

QIN, J. J. et al. A feasibility study on the treatment and recycling of a waste water from metal plating. **Journal of Membrane Science**, v. 208, p. 213–221, 2002.

RUBIO, J. et al. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 139–155, 2002.

RUBIO, F. et al. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst by product as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. IV, p. 25-40, 2013a.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science and Technology**, v. 68, p. 227-233, 2013b.

SAG, Y.; AKEAEL, B.; KUTSAL, T. Ternary biosorption equilibria of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II), on *Rhizopus arrizus*. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 279-309, 2002.

SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 283–291, 2007.

SHENG P.X. et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.

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, n. 1, 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.

SPERANZA, A. et al. Both trivalent and hexavalent chromium strongly alter in vitro germination and ultrastructure of kiwifruit pollen. **Chemosphere**, v. 66, n. 7, p. 1165-1174, 2007.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 1269-1280, 2008.

STREY, L. et al. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: Helena Bartolo; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, p. 433-436, 2013.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224 p.

SUWALSKY, M. et al. Cr (III) exerts stronger structural effects than Cr (VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, n. 4, p. 842–849, 2008.

SCHWANTES, D. et al. Reuse and recycling techniques: Equilibrium of the adsorption process of Glyphosate using wastes from the cassava industry. In: **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1 ed. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, p. 423-428, 2013.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

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

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 808-818, 2001.

TSEZOS, M. Recovery of uranium from biological adsorbents–desorption equilibrium. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 26, p. 973–981, 1984.

VILAS BOAS, N. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. , p.1359–1366, 2012.

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.; 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.

CAPÍTULO III – ARTIGO 2 - UTILIZAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DE CASTANHA DO BRASIL NA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} e Zn^{2+} DE ÁGUAS

RESUMO

A preocupação com os efeitos da poluição hídrica vem se acentuando nos dias atuais em função das atividades humanas, as quais têm ocasionado seríssimos problemas de degradação ambiental. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso da casca *Bertholletia excelsa* HBK (de castanha do Brasil) como adsorvente natural para a remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} em águas contaminadas. O biossorvente foi caracterizado quanto a sua composição química, morfologia de superfície, presença de grupos funcionais e ponto de carga zero. Os efeitos da massa de adsorvente, pH da solução, tempo de contato e temperatura foram avaliados. Nos estudos preliminares variaram-se as massas do adsorvente (4 – 24 g) e condições de pH (4,0; 5,0 e 6,0). Os estudos de tempo foram realizados em um intervalo de 5-180 min e para os estudos de temperatura um intervalo de 15-55 °C foi utilizado. As condições ideais de adsorção obtidas foram as seguintes: massa de 8 g L⁻¹, pH 5,0 e tempo de contato com o adsorvente de 60 min. As condições ótimas foram utilizadas para avaliar o comportamento cinético, por meio dos parâmetros de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e para a construção das isotermas, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Quanto a cinética de adsorção, o melhor ajuste para os dados experimentais dos metais foi alcançado utilizando o modelo de pseudosegunda ordem, pois além do alto valor do coeficiente de determinação (0,999), o valor de Q_{eq} (exp.) e Q_{eq} (calc.) mostraram proximidade, explicando o comportamento cinético de adsorção de Cu e Zn, sugerindo que o passo limitante do processo seja uma adsorção química. As isotermas de adsorção demonstraram que para a adsorção de Cu^{2+} houve melhor ajuste pelos modelos de Langmuir e D-R, descrevendo uma adsorção em monoamadas e de acordo com o valor da energia média de sorção (E), possui natureza química, já para o íon Zn^{2+} houve melhor ajuste pelo modelo de Langmuir, indicando uma adsorção em monoamadas. As capacidades máximas de adsorção (Q_m) foram de 3,919 e 4,864 mg g⁻¹, para o Cu^{2+} e para o Zn^{2+} , respectivamente. A fim de um estudo comparativo, foi utilizado o adsorvente comercial carvão ativado (P. A.) aplicando as mesmas condições utilizadas nas isotermas de adsorção e no processo de eluição para a casca de castanha do Brasil. O biossorvente em estudo apresentou alta capacidade de eluição, indicando possível recuperação do metal. A porcentagem média de eluição mostrou que os adsorventes possuem forte interação com o metal. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que a casca de castanha do Brasil foi eficaz na remediação de soluções contendo Cu e Zn e podendo constituir uma alternativa sustentável de baixo custo na remoção dos íons metálicos.

Palavras-chave: biossorção, cobre, zinco, contaminação hídrica.

ABSTRACT

The concern with the effects of water pollution is becoming more noticeable in the current days in function of human activities, which have caused severe problems of environmental degradation. The aim of this work was to evaluate the use of bark *Bertholletia excelsa* HBK (Brazil nut) as natural adsorbent for removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in contaminated waters. The biosorbent was characterized chemically, morphologically and by the point of zero charge. The effects of the adsorbent mass, solution pH, contact time and temperature were evaluated. In preliminary studies were varied the masses of the adsorbent (4 – 24 g) and conditions of pH (4.0; 5.0 and 6.0). The studies of time were carried out in a range of 5-180 min and for studies of temperature range of 15-55 °C. The ideal conditions for adsorption obtained were the following: mass of 8 g L⁻¹, pH 5.0 and time of contact with the adsorbent 60 min. The optimum conditions were used to evaluate the kinetic behaviour, by means of parameters of pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion, and for the construction of isotherms, which were linearized as mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The adsorption kinetics, the best fit to the experimental data of the metals was achieved by using the model of pseudo second order, because in addition to the high value of the coefficient of determination (0.999), the value of $Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$ and $Q_{\text{eq}(\text{calc.})}$ showed closeness, explaining the kinetic behaviour of adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} , suggesting that the limiting step in the process is a chemisorption. The adsorption isotherms demonstrated that for adsorption of Cu^{2+} there was better fit for Langmuir and D-R, describing an adsorption at monolayer and according to the value of the mean energy of sorption (E), with chemical nature, however for the ion Zn^{2+} there was found better adjustment for Langmuir model, indicating an adsorption at monolayer. The maximum capacities of adsorption (Q_m) were 3.919 and 4.864 mg g⁻¹, for the Cu^{2+} and for Zn^{2+} , respectively. For a comparative study, it was used the commercial adsorbent activated charcoal (A.C.) applying the same conditions used in isotherms of adsorption and desorption process to bark Brazil nuts. The biosorbent in study showed high ability of desorption, indicating possible recovery of metal. The average percentage of desorption showed that the adsorbents have strong interaction with the metal. Considering the results obtained, it was concluded that the bark of brown of Brazil was effective in remediation of solutions containing Cu^{2+} and Zn^{2+} , and may constitute a sustainable alternative for low cost in removal of metal ions.

Keywords: biosorption, copper, zinc, water contamination.

1. INTRODUÇÃO

O uso indiscriminado dos recursos naturais causam sérios problemas de contaminação de lençóis freáticos e cursos de água, além disso, águas residuais contendo elevados níveis de metais tóxicos, quando liberadas ao meio ambiente sem os devidos tratamentos provocam um grande impacto ambiental, muitas vezes com danos irreparáveis (MÓDENES, et al. 2009).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) os metais Zn^{2+} e Cu^{2+} estão entre os metais de maior preocupação. Embora sendo elementos essenciais, altos níveis de Cu^{2+} e Zn^{2+} podem causar efeitos tóxicos, como todos os outros metais pesados. O íon Cu geralmente se deposita no cérebro, pele, fígado, pâncreas e miocárdio, sendo que sua presença pode causar sérios problemas toxicológicos (TUNALI, et al., 2006). Já para o íon Zn^{2+} a sua ingestão excessiva pode levar à incapacidade respiratória, como o aumento da atividade respiratória, tosse ou diminuição da eficiência de consumo de oxigênio (PETRELL, et al., 2002).

O Zn e o Cu são comumente encontrados nos efluentes industriais, sendo que as emissões antropogênicas são maiores que as naturais, provenientes das metalúrgicas, bacias de rejeitos da mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como conservantes de madeira e fertilizantes a base de zinco e cobre (CHAKRAVARTY, et al. 2007).

São vários os tratamentos utilizados para remover metais pesados de efluentes. Dentre os diferentes processos aplicáveis ao tratamento de efluentes contaminados por metais tóxicos estão a precipitação química, a troca iônica, os processos de separação por membranas e os processos adsorção (PIETROBELLI, et al., 2009, PANAYOTOVA, et al., 2007). Entretanto, a aplicação destes se tornam inviáveis na maioria das vezes, pois resultam em custos elevados ou podem produzir resíduos de difícil tratamento (MONTEIRO, 2009).

A investigação de novas tecnologias de um sistema de tratamento que reduza os níveis de metais tóxicos de efluentes, onde o baixo custo e a eficiência no tratamento sejam os fatores mais requisitados, tem ganhado maior atenção da comunidade científica. Dentro deste contexto, o processo de biossorção torna-se altamente atrativo.

Segundo Volesky, (2004) a biossorção é um processo passivo, rápido e reversível, podendo ser realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam mecanismos físico-químicos, como troca iônica, adsorção e complexação que promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa.

As principais vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de tratamento incluem baixo custo, alta eficiência, minimização do lodo químico ou biológico, possibilidade de regeneração do biossorvente e recuperação dos metais (HANIF, et al., 2007).

Alguns estudos tem sido realizados objetivando a biossorção de metais pesados pelo emprego de biomassas fúngicas (GOMES, et al. 2002) algas marinhas (LUNA, et al., 2010) e resíduos agroindustriais (NACKE, et al., 2013; SCHWANTES, et al., 2013; STREY, et al., 2013).

Dentre as biomassas passíveis de se tornar uma alternativa viável tem-se a casca de castanha do Brasil. A amêndoa comestível da espécie é frequentemente citada como o mais importante produto de reservas extrativistas na Amazônia, gerando renda a população, e por não exigir o aniquilamento de suas matrizes, sustentabilidade a floresta (NYBG, 2013).

Um estudo acerca do potencial de adsorção da casca de *B. excelsa* HBK se faz necessário. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade de remoção dos íons cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}), realizando a caracterização deste resíduo, e em sistema batelada, avaliar o potencial para biossorção destes metais e assim contribuir para a prospecção de novos materiais biossorventes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As cascas de castanha do Brasil foram obtidas de árvores nativas da cidade Curionópolis, Pará, Brasil. As soluções aquosas fortificadas 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. $\geq 99\%$] e nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. P.A. $\geq 99\%$] utilizando água ultrapura (Ultrapurificador Puritech).

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

As determinações de Cu^{2+} e Zn^{2+} foram realizadas por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS), no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil, e as análises de espectroscopia de infravermelho

(IV) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, na cidade de Londrina, Paraná, Brasil.

2.2 Obtenção e caracterização do biossorvente

Após a aquisição, as castanhas foram quebradas, e as cascas moídas em moinho de facas, tipo Wiley (Marconi MA 048). As cascas foram peneiradas utilizando peneiras Bertel 14 e 65 mesh, visando à padronização das partículas.

A fim de avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com o metal, foram realizados estudos de IV, utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

Para o MEV 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.

Para determinar o valor de pH onde a carga superficial líquida do adsorvente é nula, pH_{PCZ} , adicionou-se 0,5 g do biossorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a 0,5 mol L^{-1} em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ambos em concentração de 0,1 mol L^{-1} . Após 24 h de agitação (200 rpm, 25°C), O valor do pH_{pcz} foi obtido graficamente através da variação de pH ($\text{pH}_{\text{Inicial}} - \text{pH}_{\text{Final}}$) em função do $\text{pH}_{\text{Inicial}}$ (MIMURA, et al., 2010)

A determinação dos metais no adsorvente foi realizada por meio de digestão nitroperclórica (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).

2.3 Estudos de adsorção em função do pH e massa do adsorvente

As condições ótimas de adsorção foram verificadas por meio dos estudos de massa e pH utilizando-se quantidades crescentes do material adsorvente (4 a 24 g L⁻¹) em três condições de pH (4,0; 5,0 e 6,0) de acordo com a faixa normal de pH de águas naturais, os quais foram ajustados e tamponados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) a 0,1 mol L⁻¹.

O material adsorvente e 50 mL da solução aquosa fortificada com o metal na concentração de 10 mg L⁻¹ foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL e mantidos em agitação a 200 rpm a 25 °C e após o tempo estabelecido (90 min), alíquotas foram filtradas em papel filtro qualitativo, sendo então realizada a determinação da concentração do metal na solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (FAAS).

A quantidade do metal adsorvida foi determinada empregando-se a Equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (1)$$

em que, Q_{eq} é a quantidade de íons adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), C_0 é a concentração inicial do metal em solução (mg L⁻¹), C_{eq} é a concentração remanescente do metal na solução (mg L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente utilizada (g).

A porcentagem de remoção do metal foi calculada de acordo com a Equação 2:

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

sendo, % R a porcentagem de remoção do metal da solução pela casca de castanha do Brasil, C_{eq} a concentração remanescente do metal na solução (mg L⁻¹) e C_0 a concentração inicial do metal na solução (mg L⁻¹).

2.4 Estudos de remoção em função do tempo de contato

Para os estudos de tempo de contato, foram utilizados as condições ótimas preestabelecidas obtidas nos estudos de pH e massa. Para tanto, 8 g L⁻¹ do adsorvente foram adicionadas em erlenmeyers com a solução contendo o metal em concentração de 10 mg L⁻¹.

As amostras foram mantidas em agitação a 200 rpm e temperatura de 25 °C. Em intervalos de tempo predeterminados (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min) as amostras de cada erlenmeyer foram retiradas, filtradas em papel filtro qualitativo e em seguida realizada a determinação da concentração de Cu^{2+} e Zn^{2+} em solução por EAA/chama (FAAS).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (HAN, et al., 2010; FENG, et al., 2011) foram aplicados com a finalidade de avaliar o mecanismo cinético do processo.

2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas com base nos resultados observados nos estudos realizados anteriormente. Assim, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados a solução fortificada nas concentrações que variaram de 10 a 200 mg L^{-1} do metal, as quais foram colocadas em contato com 8 g L^{-1} do adsorvente e agitadas durante um período de 60 min a 200 rpm, temperatura de 25 °C e solução de pH 5,0. Posteriormente, as soluções foram filtradas em filtros qualitativos e então realizou-se a determinação da concentração do metal na solução por EAA/chama (FAAS).

Os resultados obtidos foram linearizados conforme os modelos de Langmuir, Freundlich e DR.

O modelo matemático de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada sobre a superfície do adsorvente, possuindo desta forma, um número finito de sítios de adsorção (WITEK-KROWIAK, et al. 2011). Este modelo considera a superfície do adsorvente homogênea e com sítios idênticos de energia (ROMERO-GONZALEZ, et al. 2005). A expressão linear do modelo é dada pela Equação 3:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{Q_{\text{eq}}} = \frac{1}{Q_{\text{mb}}} + \frac{C_{\text{eq}}}{Q_{\text{m}}} \quad (3)$$

em que, C_{eq} é a concentração do metal em equilíbrio na solução (mg L^{-1}), Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), Q_{m} a capacidade

máxima de adsorção (mg g^{-1}) e b ou K_L é a constante de biossorção relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato (L mg^{-1}).

A essencialidade da isoterma pode ser obtida pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) e pode ser expressa pela Equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

sendo, C_0 a concentração inicial de maior valor (mg L^{-1}) e b a constante de Langmuir. Se o valor encontrado do parâmetro de equilíbrio localizar-se entre 0 e 1 significa que o processo de adsorção é favorável (RODRIGUES e DA SILVA, 2009).

O modelo de Freundlich (Equação 5) descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, assume que a capacidade de adsorção ocorre em multicamadas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

$$\log Q_{\text{eq}} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (5)$$

nas quais, K_f é a constante de Freundlich e n indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (FÁVERE, et al. 2010).

Outro modelo utilizado na interpretação dos dados experimentais obtidos é o de Dubinin-Radushkevich, o qual é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (FAROOQ, et al. 2011) visando distinguir se o processo possui natureza química ou física (SARI, et al. 2007). Este modelo é representado na forma linear pela Equação 6:

$$\ln Q_{\text{eq}} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (6)$$

sendo, Q_{eq} a quantidade do metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o Potencial de Polanyi ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\text{eq}})$) (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}).

A energia de adsorção E (kJ mol^{-1}) é calculada pela Equação 7:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (7)$$

2.6 Estudos termodinâmicos

Com o objetivo de investigar os parâmetros termodinâmicos na adsorção sobre a casca de castanha do Brasil, os estudos foram avaliados em cinco condições de temperatura: 15, 25, 35, 45 e 55 °C, utilizando um banho-maria Dubnoff (Nova Técnica, NT232). Desta forma, foram adicionados em erlenmeyers as solução monoelementares fortificada com Cu^{2+} e Zn^{2+} em condição de pH 5,0 com concentração de 50 mg L^{-1} e 8 g L^{-1} do adsorvente, sob agitação a 200 rpm durante 60 min. Após este período, as amostras foram retiradas e filtradas em papel filtro qualitativo para posterior determinação da concentração dos metais em solução por EAA/chama (FAAS).

2.7 Eluição

Com o intuito de recuperar o íons metálicos adsorvidos o material adsorvente utilizado na obtenção das isotermas foi separado da solução aquosa por meio de filtração, e em seguida foi lavado em água destilada e deionizada e desidratado em estufa a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h. A massa de biossorvente obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e então agitada a 200 rpm e 25°C por 60 min. Após, a concentração do metal na solução foi determinada por EAA/chama (FAAS). A porcentagem de eluição foi calculada pela Equação 8:

$$D = \left(\frac{C_{\text{eq}(\text{des})}}{C_{\text{eq}(\text{ads})}} \right) 100 \quad (8)$$

na qual, $C_{\text{eq}(\text{des})}$ (mg L^{-1}) e $C_{\text{eq}(\text{ads})}$ (mg L^{-1}) são a concentração de chumbo desorvida pela casca de castanha do Brasil e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

2.8 Estudos comparativos entre o bioissorvente e o carvão ativado

Com as mesmas condições experimentais utilizadas para a construção das isotermas de adsorção e estudos de eluição de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca de castanha do Brasil foram realizados ensaios de adsorção utilizando carvão ativado comercial P.A. (Synth) em pó, como adsorvente comparativo, tendo em vista a sua elevada capacidade de adsorção e o seu amplo uso na remoção de contaminantes em soluções aquosas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioissorventes

A estrutura da casca de castanha do Brasil, apresentada nas micrografias eletrônicas de varredura (Figura 1), mostra uma natureza heterogênea e irregular da biomassa, onde há possibilidade da retenção dos íons metálicos quando presentes na solução aquosa. Este tipo de morfologia favorece a adsorção dos metais nas diferentes seções deste material (SARI, et al. 2007).

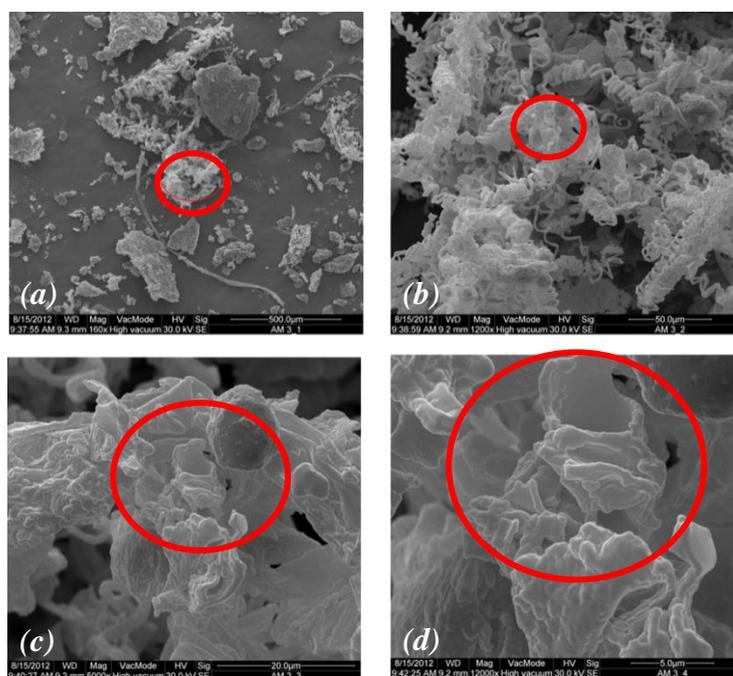


Figura 1. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 160 (a), 1200 (b), 5000 (c) e 12000 (d) vezes.

A espectroscopia molecular na região do infravermelho (IV) é uma técnica espectroscópica de análise, que de acordo com o número de picos de absorção, indica a presença de diferentes tipos de grupos funcionais no biossorvente (DOS SANTOS, et al., 2010).

Na Figura 2 é possível observar os picos em 3458, 2923, 1739, 1633 e 1056 cm^{-1} obtidos da análise do espectro do IV da amostra da casca de castanha do Brasil.

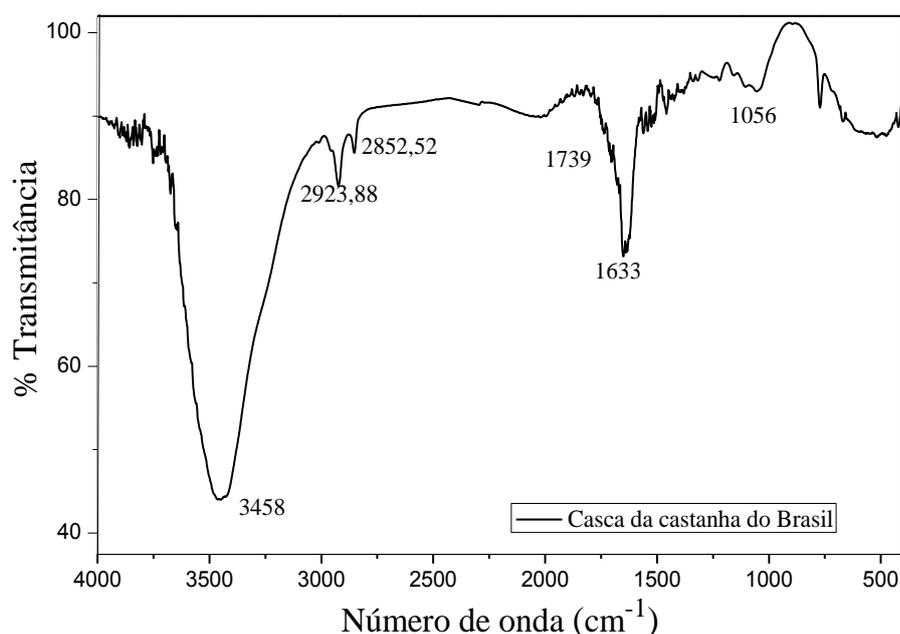


Figura 2. Espectros de infravermelho do adsorvente *Bertholletia excelsa* HBK.

O espectro no IR obtido para a casca da castanha do Brasil (Figura 2) apresentou uma banda intensa em 3458 cm^{-1} correspondente a estiramentos de grupos OH e N-H de amidas. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presente em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES, et al. 2010). O sinal em 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifáticos (TSEZOS, 1984; KUYUCAK e VOLESKY, 1988), estes grupos estão presentes na estrutura da lignina. Em 1739 há a presença de grupamentos C=O de aldeídos (STUART, 2004). Em 1633 cm^{-1} pode ser atribuído o alongamento vibracional de ligações C=O de cetonas e dos grupos carboxílicos ou N-H de amidas (BARBOSA, 2007). A banda em 1056 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O também sugere a presença de lignina, a qual possui compostos como os

grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (STUART, 2004; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; SINGHA e DAS, 2011;).

A partir da análise do espectro de IV, sugere-se que esse material apresenta grupos funcionais, tais como: hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; TARLEY e ARRUDA, 2004). Estes grupos funcionais são característicos de materiais lignocelulósicos que favorecem a adsorção de metais (HAMEED, et al., 2008; TARLEY e ARRUDA, 2004)

Conforme pode ser observado na Figura 3 a superfície da casca de castanha do Brasil apresentou um pH_{PCZ} igual a 4,4. Portanto, deve-se esperar que para valores de pH maiores que o pH_{PCZ} predomina-se a presença de cargas negativas na superfície do biossorvente, favorecendo a aproximação dos cátions metálicos (TAGLIAFERRO, et al. 2011; MIMURA, et al., 2010).

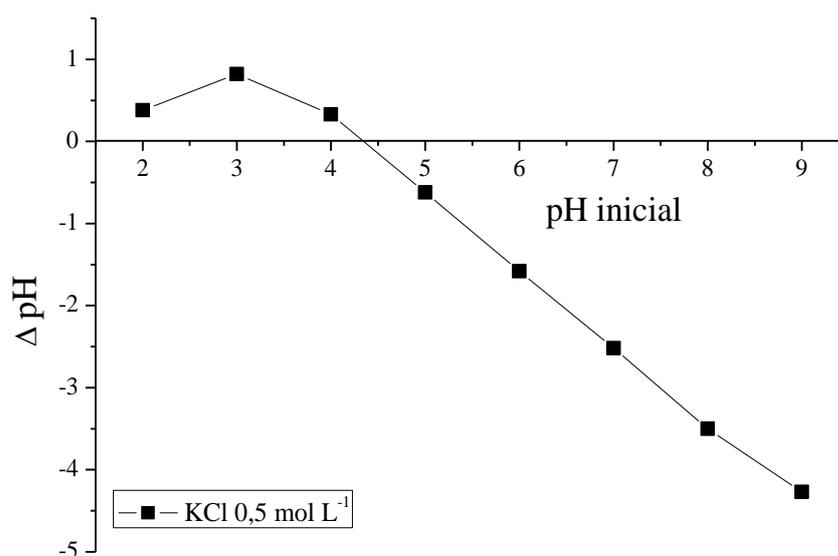


Figura 3. Curva experimental para determinação do pH_{pcz}

Com a determinação de metais no biossorvente *in natura*, apresentada na Tabela 1, pode ser observado que existem concentrações dos metais em estudo no próprio material, devido ao fato deste material ser de origem vegetal, espera-se encontrar na sua composição limites normais de metais.

Tabela 1. Composição mineral do material adsorvente.

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn	Mn	Cd	Pb	Cr
	g Kg ⁻¹			mg Kg ⁻¹						
Castanha do Brasil	6,51	10,37	0,90	7,05	80,07	5,10	15,13	>LQ	>LQ	>LQ

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.

3.2 Influência do pH da solução e massa do adsorvente

A Figura 4 ilustra os resultados da influência da massa do biossorvente e o pH das soluções monoelmentares de Cu²⁺ e Zn²⁺ na adsorção pela casca de castanha do Brasil

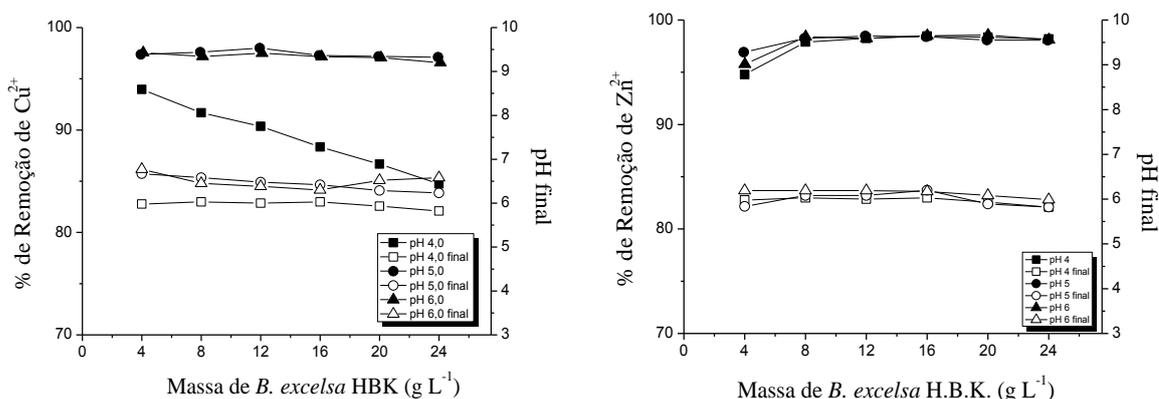


Figura 4. Efeito da massa do adsorvente, do pH da solução e no pH final da solução na remoção de Cu²⁺ (a) e Zn²⁺ (b) (C₀: 10 mg L⁻¹; 4 a 24 g L⁻¹; 90 min; 200 rpm; 25 °C).

O pH é um parâmetro importante na biossorção a partir de soluções aquosas, pois influencia o equilíbrio afetando a especiação e a solubilidade dos íons metálicos (SAY, et al., 2003; NADEEM, et al., 2008). O aumento da biossorção com o aumento do pH pode ser explicado pelo fato de que em pH baixo, a superfície do biossorvente torna-se carregada positivamente, reduzindo assim a atração entre a biomassa e os íons metálicos. Depois disso, estes sítios ativos ligados tornam-se saturados e inacessíveis para outros cátions (YU, et al., 2006). Além disso, com o aumento do pH, os grupos ligantes seriam expostos, aumentando a densidade de carga negativa na superfície da biomassa, resultando em maior atração entre os íons metálicos e os ligantes (YU, et al., 2006; MAMBA, et al., 2009).

Desta forma, o pH mais adequado para a adsorção de Cu^{2+} foi 5,0 ou 6,0 e, do mesmo modo, para o íon Zn não houve diferença entre os valores de pH. Porém, o pH escolhido para posteriores estudos foi 5,0.

A influência da massa do bioissorvente (Figura 4) mostra que os íons Cu e Zn foram em torno de 100% adsorvidos já na massa de 4 g L^{-1} e valores maiores não fizeram diferença para a taxa de sorção, indicando a existência de um grande número de sítios na superfície do bioissorvente (KUMAR e PORKODI, 2007; IBRAHIM, et al., 2010). Por conseguinte, conforme os resultados, a massa de casca de castanha do Brasil usada nos estudos posteriores foi de 8 g L^{-1} pela certificação de que em soluções mais concentradas a eficiência de sorção será a mesma (MONTANHER, et al., 2005).

Foi constatado que este material *in natura* aumenta o valor do pH da solução e o mantém em equilíbrio (Figura 4), tornando-se semelhante ao pH recomendado pelo CONAMA (valores de pH entre 5 e 9) (BRASIL, 2005).

3.3 Cinética de adsorção

Um estudo cinético com diferentes intervalos de tempo e fixando a quantidade de metal e bioissorvente, pH da solução monoelementar e tamanho das partículas foi realizado e apresentado na Figura 5.

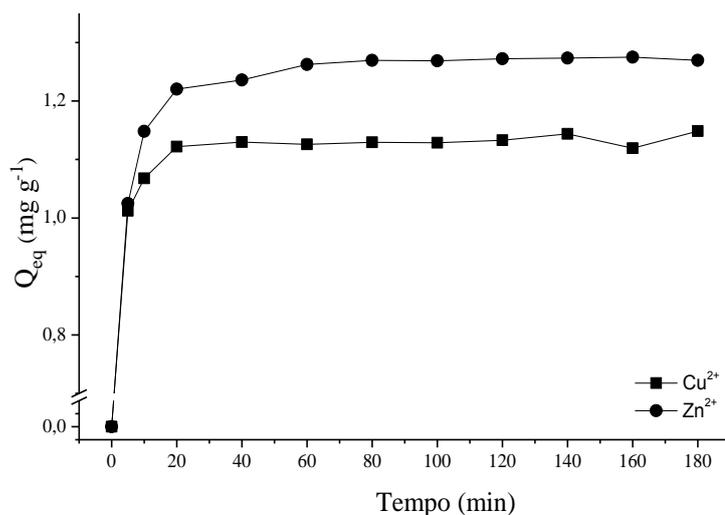


Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g^{-1}) de Cu^{2+} e Zn^{2+} para o adsorvente casca de castanha do Brasil (C_0 : 10 mg L^{-1} ; 12 g L^{-1} ; pH 5,0; 5 a 180 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Conforme apresentado na Figura 5, observa-se que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio é de aproximadamente 20 min para o íon Cu^{2+} e por volta de 60 min para o íon Zn^{2+} . Porém, pela certificação de que o sistema esteja em equilíbrio, para a obtenção das isotermas de adsorção foi fixado o tempo de 60 min de contato entre biossorvente e solução fortificada (MENEGHEL, et al. 2013).

Na Figura 6 é possível visualizar os ajustes obtidos dos modelos cinéticos do processo de adsorção dos íons Cu e Zn sobre a casca de castanha do Brasil.

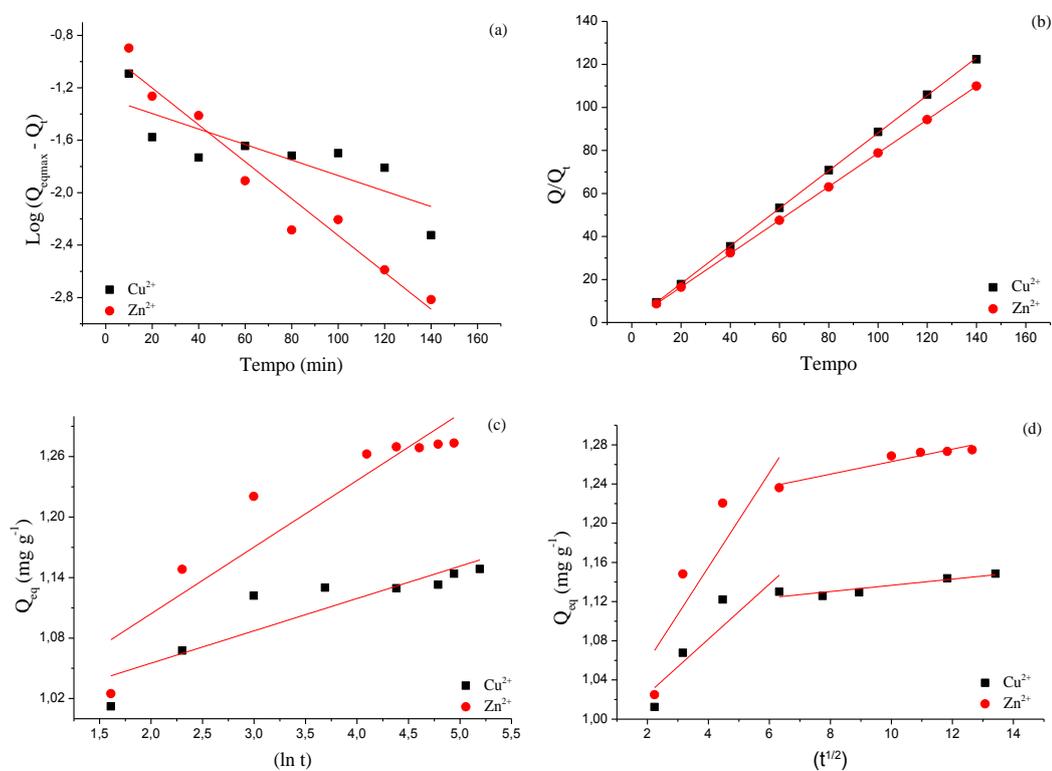


Figura 6. Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} em casca de *B. excelsa* H.B.K.

Na Tabela 2 podem ser observados os parâmetros cinéticos de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca de castanha do Brasil.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre casca de castanha do Brasil para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

	<i>Pseudoprimeira</i> ordem			<i>Pseudossegunda</i> ordem		
	K_1 (min^{-1})	$Q_{\text{eq(cal.)}}$ (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$Q_{\text{eq(cal.)}}$ (mg g^{-1})	R^2
Cu^{2+}	-0,014	0,053	0,632	1,261	1,142	0,999
Zn^{2+}	-0,032	0,120	0,951	0,655	1,284	0,999
Elovich						
	A ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	B (g mg^{-1})	R^2	$Q_{\text{eq (exp.)}}$ (mg g^{-1})		
Cu^{2+}	0,991	0,032	0,786	1,115		
Zn^{2+}	0,972	0,066	0,844	1,229		
Difusão intrapartícula						
	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)		C_i (mg g^{-1})		R^2	
	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B
Cu^{2+}	0,028	$3,17 \times 10^{-3}$	0,969	1,100	0,748	0,811
Zn^{2+}	0,048	$6,38 \times 10^{-3}$	0,962	1,200	0,680	0,899

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.

Para a interpretação dos dados obtidos, 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 ($Q_{\text{eq exp.}}$) (FEBRIANTO, et al., 2009).

Conforme os dados apresentados, para o modelo de pseudoprimeira ordem, o valor de R^2 mostrou-se bastante inferior quando comparado ao modelo de pseudossegunda ordem e os valores de $Q_{\text{eq (exp.)}}$ e $Q_{\text{eq (calc.)}}$ não se aproximaram entre si. Já o modelo de pseudossegunda ordem, apresenta um valor de R^2 próximo de 1 e proximidade entre $Q_{\text{eq(exp.)}}$ e $Q_{\text{eq(calc.)}}$, sugerindo que este modelo explica o processo cinético da adsorção de Cu e Zn pela casca de *B. excelsa* HBK. Além disso, este modelo prediz que o processo de adsorção tem a característica de quimiossorção (FEBRIANTO, et al. 2009; FENG, et al. 2011).

Se o gráfico da difusão intrapartícula (Figura 6d) apresenta multi-linearidade, dois ou mais passos podem influenciar o processo de sorção. Porém, as constantes de C_i diferentes de zero indicam que as linhas não passam pela origem. Este fato mostra que o processo de difusão não foi o passo limitante do processo sortivo (HAN, et al., 2010). Desta forma, a adsorção na superfície é significativa e os poros adsorptivos estão na superfície do material.

A difusão intrapartícula não é o fator de controle na cinética de biossorção para este estudo, devido ao fato de que a reta apresentada pelo gráfico deste modelo de difusão

intrapartícula (Figura 6d) não passa pela origem (CARVALHO, et al., 2010) e o valor de C_i é diferente de zero (Tabela 2). Além disso, os valores de R^2 obtidos para este modelo, não é satisfatório quando comparado ao modelo de pseudossegunda ordem, que teve valor de R^2 (0,999) próximo a unidade e os valores experimentais da quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}) próximo do calculado (Tabela 2).

Sendo assim, o modelo de pseudossegunda ordem forneceu os melhores ajustes para o estudo da cinética dos íons metálicos sobre a casca de castanha do Brasil, indicando que o controle do mecanismo de velocidade é baseado em uma adsorção química (HO e MCKAY, 1999), promovido pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e sorbato (OLIVEIRA, et al., 2008).

3.4 Influência das concentrações iniciais de Cu^{2+} e Zn^{2+}

Como ilustra a Tabela 3, de maneira geral, para concentrações iniciais de Cu^{2+} e Zn^{2+} de até 20 mg L^{-1} , a eficiência da casca de castanha do Brasil é semelhante ao carvão ativado.

Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} pelo adsorvente casca de castanha do Brasil (CB) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C_0).

		C_0 (mg L^{-1})									
		5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
		% Remoção									
Cu^{2+}	CB	88,68	90,41	74,46	55,98	44,34	34,59	28,30	23,35	13,80	15,60
	CA	88,36	91,30	90,86	91,92	91,96	93,35	93,63	93,86	94,23	94,97
Zn^{2+}	CB	97,41	93,66	79,06	59,91	45,31	38,78	33,69	28,39	19,99	21,14
	CA	95,93	97,87	90,25	91,33	86,96	82,77	83,50	79,17	76,21	77,42

Para esta concentração inicial a concentração dos metais na solução, após a adsorção pela casca de castanha do Brasil, foi de $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ para o Cu^{2+} e de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ para o Zn^{2+} . Para o metal Cu estes valores estão acima dos valores aceitáveis pelas resoluções do CONAMA nº 357 de 2005 e nº 430 de 2011 (Brasil, 2005; Brasil, 2011a), isto devido à alta concentração inicial do metal na solução, porém estão entre os valores aceitáveis pela portaria 2.914 do M.S de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011b). Já para o íon Zn a

concentração remanescente está dentro das aceitáveis por todas as portarias e resoluções citadas.

Além disso, segundo Bhatti, et al. (2007), os efluentes de processos industriais contêm normalmente até 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} e Zn^{2+} . Desta forma, em efluentes de até 20 mg L^{-1} que contenham estes metais, o biossorvente a base de casca de castanha do Brasil pode ser utilizado para a adsorção destes metais, substituindo o adsorvente comercial carvão ativado.

3.5 Isotermas de equilíbrio

Para descrever a distribuição do soluto na fase líquida em condições de equilíbrio, é necessário expressar a quantidade de soluto adsorvido, por unidade de peso do adsorvente, Q_{eq} , em função do equilíbrio da concentração que permanecem em solução, C_{eq} . A expressão dessa relação é chamada de isoterma de adsorção (BHATTI, et al., 2009).

As isotermas de adsorção para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de castanha do Brasil e carvão ativado foram realizadas e apresentadas na Figura 7.

As isotermas de adsorção para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de castanha do Brasil (Figura 7 (a)) apresentaram um comportamento típico de isotermas do “grupo L” (de Langmuir) que indicam à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, com altas capacidades de remoção nas concentrações mais baixas e tendendo ao equilíbrio nas concentrações superiores (GILES, et al. 1996). Esta característica de adsorção indicou que a saturação da superfície é dependente da concentração inicial destes íons metálicos.

A isoterma obtida para a adsorção de Cu sobre o carvão ativado (Figura 7 (b)) apresentou comportamento S (Sigmoidal), com curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente.

Para o Zn sobre o carvão ativado (Figura 6 (b)) a isoterma apresentou comportamento H (High affinity), onde a parte inicial da isoterma é vertical, indicando que o soluto apresenta alta interação pelo adsorvente, representando 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 (GILES, et al. 1996).

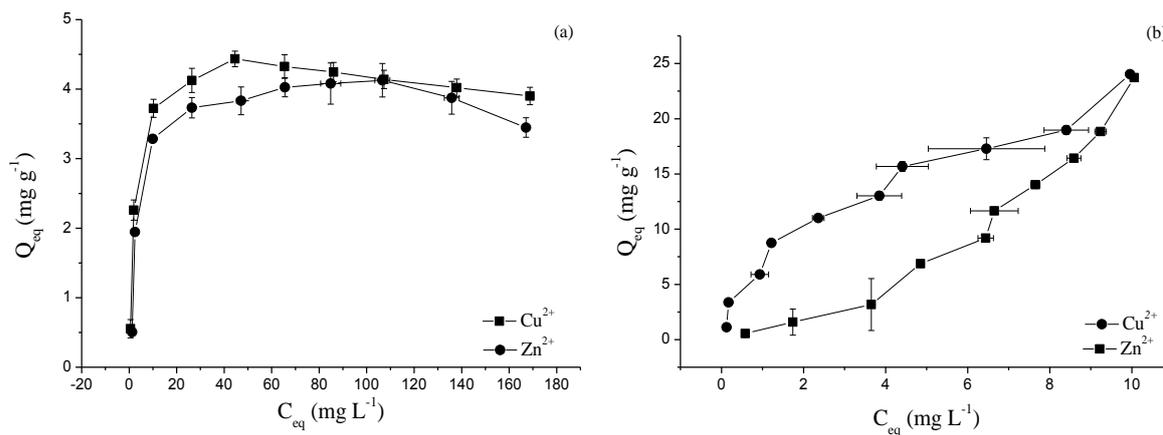


Figura 7. Isothermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre os adsorventes castanha do Brasil (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; 8 g L^{-1} ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).

As linearizações das isothermas de adsorção de Cu e Zn sobre a casca de castanha do Brasil foram realizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich, e apresentados na Figura 8.

A Tabela 4 mostra os parâmetros obtidos por meio dos modelos matemáticos usados na adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca de castanha do Brasil.

Analisando os valores obtidos com as linearizações e os coeficientes de determinação (ambos $R^2 = 0,997$), para a adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a casca de castanha do Brasil, constatou-se que o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir. Estes resultados indicam que os sítios ativos de adsorção são distribuídos de forma homogênea na superfície do adsorvente e estas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, admitindo assim uma adsorção em monocamadas (BHATTI, et al., 2009; NJOKU, et al., 2011).

Além disso, o modelo de D-R ajustou-se matematicamente para a adsorção de Cu^{2+} , indicando que para este metal, a superfície do sólido pode ser caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção (FÁVERE, et al., 2010; ÖZCAN, et al., 2005; CHEN, et al., 2009).

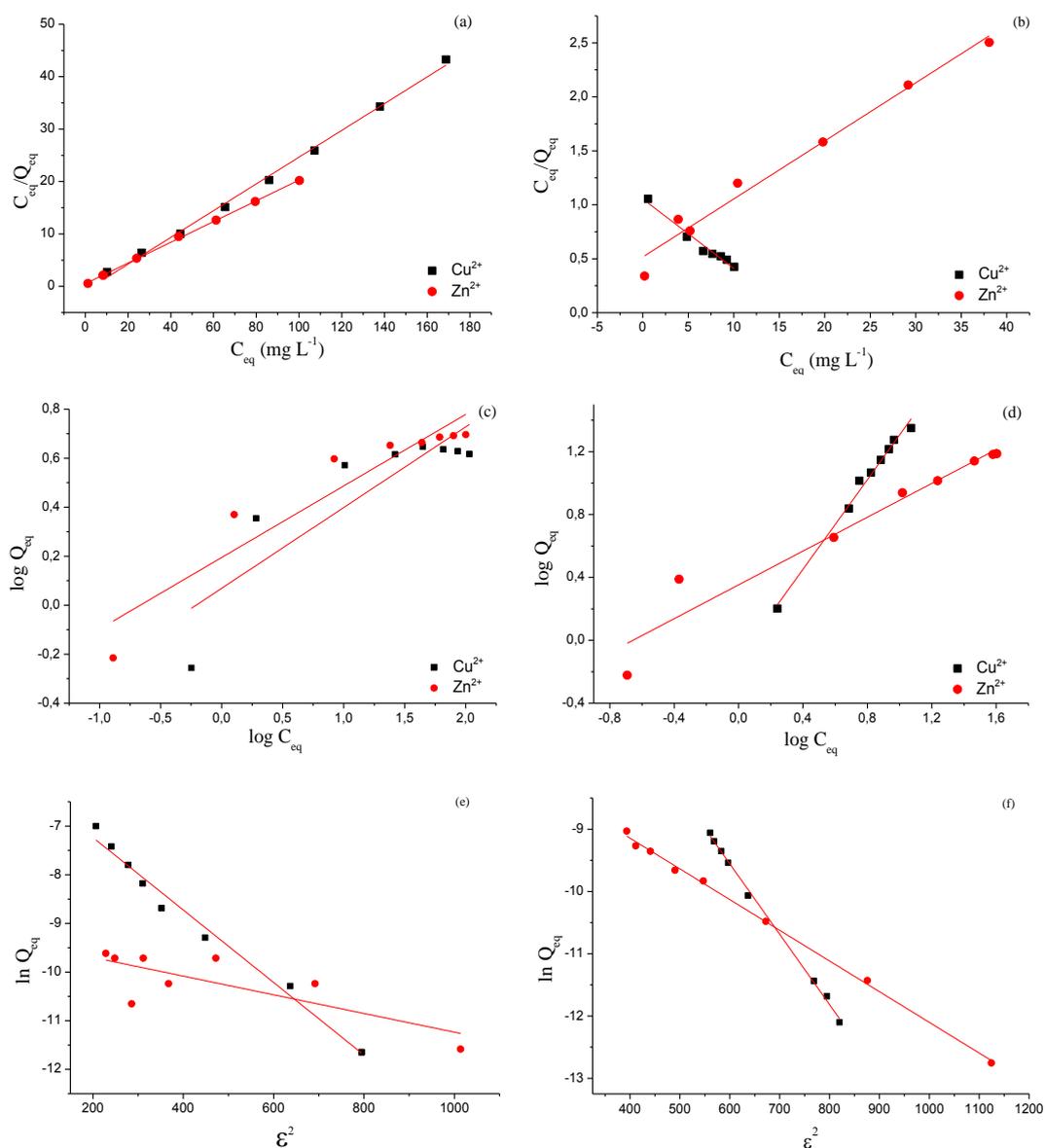


Figura 8. Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a casca de *B.excelsa* H.B.K. (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente.

Pode-se inferir, com base nos valores dos coeficientes de determinação (R^2) (Tabela 4), que todos os modelos matemáticos mostraram ajuste para a adsorção em carvão ativado, indicando que existem mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com estes metais (GONÇALVES Jr., et al., 2012). Porém, apesar do R^2 acima de 0,90, o modelo de Langmuir não é recomendado para obtenção da capacidade máxima de adsorção do Cu^{2+} por este adsorvente devido ao comportamento não linear dos pontos, não sendo possível, desta forma, visualizar os parâmetros deste modelo (Figura 8b).

Ao que se refere ao parâmetro q_m da constante de Langmuir, o valor calculado e estimado de 4,864 mg de Zn por grama do bioissorvente, indica que para a casca de castanha do Brasil a capacidade máxima de adsorção foi menor do que para o carvão ativo, onde este valor foi de 18,591 mg g⁻¹ (Tabela 4), no entanto, o bioissorvente testado não sofreu nenhum tratamento prévio, diferentemente do carvão ativo, que passa por diversas fases de transformação física e química, antes de ser comercializado. Além disso, o bioissorvente testado trata-se de um coproduto disponível em grande escala e de baixo custo.

Analisando o parâmetro b de Langmuir, que expressa uma afinidade entre o sorvente e sorbato (SHENG, et al. 2004), pode-se concluir que a afinidade entre o bioissorvente e o metal Zn é maior se comparada a afinidade do carvão ativado por este metal, sendo assim, no processo de adsorção este metal fica intimamente ligado aos sítios de adsorção do bioissorvente casca de castanha do Brasil.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para casca de castanha do Brasil e carvão ativado na adsorção dos íons Cu²⁺ e Zn²⁺.

Parâmetros	Adsorvente			
	Castanha do Brasil		Carvão Ativado	
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	3,919	4,864	-15,538	18,591
b ou K_L (L mg ⁻¹)	0,221	0,058	-0,068	0,028
R_L	0,023	0,079	-0,080	0,153
R^2	0,997	0,997	0,965	0,975
Freundlich				
K_f (mg g ⁻¹)	1,172	1,566	0,674	1,747
n	3,036	3,426	0,666	1,595
R^2	0,735	0,873	0,997	0,993
Dubinin-Radushkevich				
Q_d (mol g ⁻¹)	0,003	1,0 x 10 ⁻⁴	0,056	0,001
E (kJ mol ⁻¹)	8,192	16,137	6,703	10,030
R^2	0,986	0,537	0,997	0,998

q_m = capacidade máxima de adsorção; b = força de interação adsorvente-adsorvato; K_f = capacidade de adsorção; n = heterogeneidade do sólido; R^2 = coeficiente de determinação; Q_d = capacidade de adsorção; E = energia média de sorção.

Observando o parâmetro de Langmuir R_L , pode-se concluir que o processo de adsorção do íon metálico Zn²⁺ sobre a casca de castanha do Brasil é um processo favorável (LIN e

JUANG, 2002), e segundo Sodré, et al. (2001) há um forte indicio da presença de sítios altamente energéticos no bioissorvente, devido ao parâmetro n de Freundlich ser maior que 1.

A energia média de sorção (E), relacionada ao modelo matemático de D-R, fornece informações sobre o mecanismo de adsorção, classificando-os em um mecanismo físico ou químico (WAN NGAH, et al., 2008). Valores de E 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 adsorvivo (SARI e TUZEN, 2008). No presente estudo, a energia média de bioissorção foi calculada como 8,192 kJ/mol para a bioissorção dos íons Cu^{2+} em casca de *B. excelsa* H.B.K. Estes resultados indicam que o processo de bioissorção pode ser realizado quimicamente envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (WAN NGAH, et al., 2008, ROMERO-GONZALEZ, et al., 2005).

Foi verificado neste estudo que o bioissorvente em estudo apresentou Q_m de 3,919 mg g^{-1} e 46,95% para a adsorção do íon Cu e Q_m 4,864 mg g^{-1} e 51,73% de adsorção para o íon Zn .

3.6 Infravermelho após a adsorção

A Figura 9 apresenta o gráfico de Infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} .

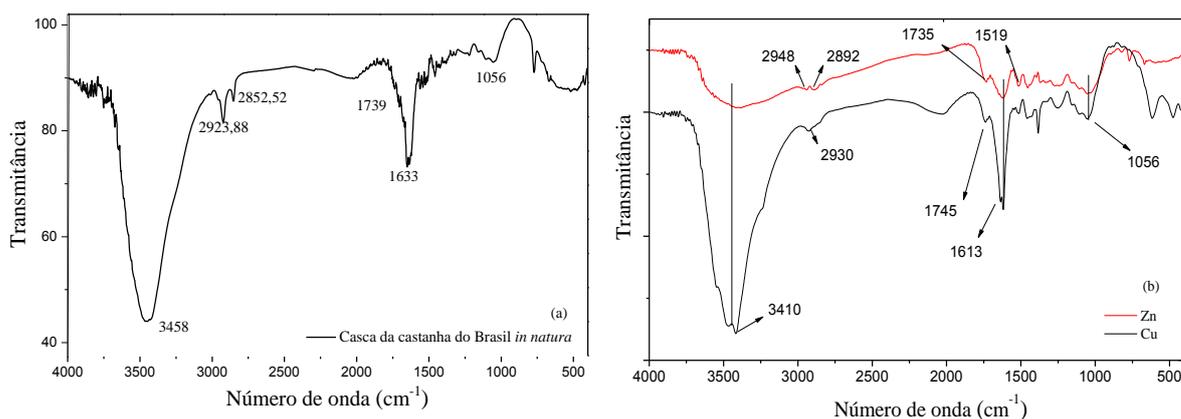


Figura 9. Espectros de infravermelho do adsorvente *B. excelsa* HBK antes (a) e após (b) a adsorção de Zn^{2+} (—) e Cu^{2+} (—).

Foi possível verificar que há uma expressiva mudança no pico de 3410 (Figura 9(a)), mostrando a interação do bioissorvente com o íon Cu^{2+} . Para o Zn^{2+} não houve diferença nos grupamentos presentes no bioissorvente após a adsorção dos íons metálicos (Figura 9 (b)).

3.7 Eluição

Pode-se observar na Tabela 5 que para o Cu^{2+} e para o Zn^{2+} , do total adsorvido (46,95 e 51,73 %) pelos adsorventes em estudo, obteve-se uma alta porcentagem de eluição (93,18 e 85,25%), o que se torna uma importante característica ao considerar a recuperação do íon metálico e reutilização destes materiais para novos processos adsortivos (IBRAHIM, et al., 2010; DOS SANTOS, et al., 2010).

O carvão ativado, no entanto, desorveu cerca de 44,018 e 45,217 % dos 92,44 e 86,14% dos íons Cu e Zn adsorvidos, respectivamente.

Tabela 5. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca de castanha do Brasil (CB) e pelo carvão ativado (C0: 5 a 200 mg L^{-1} ; 12 g L^{-1} ; pH 5,0; 60 min; 200 rpm; 25 °C).

Adsorvente	% Adsorção		% Eluição	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
CB	46,950	51,730	93,180	85,250
CA	92,440	86,140	44,018	45,217

3.8 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), foram obtidos e a partir destes pode-se então calcular os valores de energia livre de Gibbs (ΔG), o qual se refere ao critério de espontaneidade da adsorção, ou seja, quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais espontânea será a adsorção (ARAÚJO, et al., 2009). Os parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção em casca de castanha do Brasil estão apresentados na Tabela 6.

A variação da energia livre de Gibbs para a adsorção dos íons metálicos indica um processo espontâneo e favorável pelo qual não é necessária nenhuma entrada de energia a partir do exterior do sistema (SARI, et al. 2007; GONÇALVES, et al 2008). Além disso, conforme os valores obtidos de ΔS , pode-se constatar que ocorre um aumento na desordem na interface sólido líquido, indicando um aumento da aleatoriedade do sistema (PAVAN, et al. 2008).

O valor de ΔH positivo, para o íon Zn, indica um sistema endotérmico (PAVAN, et al. 2008). Já para o íon Cu^{2+} , a diminuição da capacidade de absorção em equilíbrio do intervalo de temperatura de 45-55 ° C fez com que o processo de biossorção do íon metálico Cu^{2+} por *B. excelsa* fosse exotérmica ($\Delta H = -0,012 \text{ kJ mol}^{-1}$). Esta redução a temperatura mais elevada pode ser devido a danos nos sítios ativos de ligação na biomassa (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

Tabela 6. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre o biossorvente casca de castanha do Brasil

	Temperatura (°C)	Q_{eq} (mg g ⁻¹)	ΔG (10 ⁻³) (J mol ⁻¹)	ΔH (10 ⁻³) (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	R^2
Cu^{2+}	15	4,064	-20,144			
	25	4,329	-20,843			
	35	4,335	-21,543	-7,522	0,067	0,929
	45	4,882	-22,242			
	55	4,688	-22,941			
Zn^{2+}	15	4,838	-5,01467			
	25	4,918	-5,18927			
	35	4,938	-5,36386	13,634	0,018	0,926
	45	4,953	-5,53845			
	55	5,111	-5,71305			

Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente (mg g⁻¹); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (kJ mol⁻¹); ΔH : variação da entalpia (kJ mol⁻¹); ΔS : variação da entropia (J mol⁻¹).

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste experimento permitem concluir que as condições ótimas para o processo de adsorção de Cu e Zn sobre a casca de *B. excelsa* H.B.K. foram de pH 5,0, 8 g L⁻¹ do adsorvente e um tempo de 60 min de contato entre adsorvente e adsorvato.

Para a concentração inicial de 20 mg L⁻¹, das soluções monoelementares dos metais, as concentrações remanescentes em solução estão entre as aceitáveis pela portaria 2.914 do Ministério da Saúde de 2011.

De acordo com os valores obtidos pelo modelo de pseudossegunda ordem e pelo valor de energia média de sorção (E), o processo mostrou possuir natureza química e o valor da entalpia obtido caracterizou sua natureza endotérmica para o Zn, e exotérmica pra o Cu.

O modelo matemático que melhor se ajustou foi o modelo matemático de Langmuir tanto para a adsorção de Cu, quanto para o Zn sobre a casca de *B. excelsa* H.B.K, demonstrando uma adsorção em monocamada. Para o adsorvente comercial, todos os modelos matemáticos se ajustaram para a adsorção de Zn, já para a adsorção de Cu, os modelos que melhor se ajustaram foram Freundlich e DR.

O valor da porcentagem média de remoção pelo adsorvente comercial foi mais elevado que o biossorvente, porém, devido ao baixo custo, ser de fácil aquisição e ser biodegradável faz com que o coproduto das sementes castanhas do Brasil torne-se uma alternativa viável para o tratamento de soluções aquosas contaminadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from waste water. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2243 – 2257, 2007.

ARAÚJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico de adsorção de Zn em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, Aracajú, v. 5, n. 12, p. 1-6, 2009.

BHATTI H. N. et al. Dynamic biosorption of Zn (II) and Cu (II) using pretreated *Rosa gruss an teplitz* (red rose) distillation sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2 – 3, p. 434 - 443, 2009.

BHATTI, H. N. et al. Removal of Zn (II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* lam. (Horseradish tree) biomass. **Process Biochemistry**. v. 42, p. 547 – 553, 2007.

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. et al. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CHAKRAVARTY, S. et al. Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp, **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3136-3141, 2007.

CHEN, X. et al. Effects of cadmium on bone micro-structure and erum tartrate-resistant acid phosphatase 5b in male rates. **Experimental Biology and Medicine**, v. 236, n. 11, 1298–1305, 2011.

DE SOUZA, J. V. T. M., et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 3 – 16, 2012.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DING, Y, et al. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 20-25, 2012.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium, **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2011.

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

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H.G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-hidroxil) 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. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

GILES, C. H. et al. 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.

GOMES, N.C.M. et al. 2002. Uptake of free and complexed silver ions by different strains of *Rhodotorula mucilaginosa*. **Brazilian Journal of Microbiology** 33: 62-66.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. 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. et al. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônico 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.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 1, p. 103 – 108, 2009.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 65 – 72, 2008.

HAN, R. et al. 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.

HANIF, M.A., et al. Nickel biosorption by *Cassia fistula* (Golden shower) biomass. **Journal of Hazardous materials**. V. 139, p. 345–355, 2007.

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.

IBRAHIM, S. et al. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw. **Biochemical Engineering Journal**, n. 49, p.78-83, 2010.

ITOH, M., YUASA, M.; KOBAYASHI, T. Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations. **Plant Cell Physiology** 16, 1167-1169, 1975.

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.

KUYUCAK, N.; VOLESKY B. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 33, n. 7, p. 815–855, 1988.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 3, p. 1336-1349, 2009.

LUNA, A. S., et al. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*, **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5104 – 5111, 2010

MAMBA, B. B.; DLAMINI, N. P.; MULABA–BAFUBIANDI, A. F. Biosorptive removal of copper and cobalt from aqueous solutions: *Shewanella* spp.put to the test. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 34, p. 841–849, 2009.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013.

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.

MÓDENES, A. N. et al. Biosorption potential of zinc by *egeria densa* macrophytes. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, n.4, p. 465-470, 2009.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 158 f. (Tese de Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

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.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia e Ciências – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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. , p. 367-372.

NJOKU, V. O. 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.

NYBG- The New York Botanical Garden. The Brazil nut Industry- Past, present and the future. Disponível em: <<http://www.nybg.org/bsci/braznut/>>. Acesso em: 19 ago. 2013.

OLIVEIRA, A. H. A. **Remoção de Pb(II) e Cr(VI) de efluentes industriais utilizando resíduos de Ipê (*Tabebuia spp.*), Maçaranduba (*Manikara spp.*) e Pequiá (*Caryocar spp.*)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008, 60 p.

ÖZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ion onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 200–208, 2005.

PANAYOTOVA, T.; DIMOVATODOROVA, M.; DOBREVSKY, I. Purification and reuse of heavy metals containing wastewaters from electroplating plants. **Desalination**, v. 206, p. 135 – 140, 2007.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 703-712, 2008.

PETRELL, D.R. et al. Effectiveness of some low cost sorbents for treating mixtures of heavy metals in runoff from the first major storm event after the extended dry period. **Aquat. Des. Rehabil.** p.1–75, 2002.

PIETROBELLI, J. M. T. A., et al. Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living *Egeria densa* Biomass. **Water Air Soil Pollut**, v. 202, p. 385 – 392, 2009.

RODRIGUES, R. F., et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido nítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 21 - 26, 2006.

ROMERO-GONZÁLEZ, J., et al. Determining the equilibrium and kinetic parameters of the Cr(VI) and Cr(III) adsorption from aqueous solutions by *Agave lechuguilla* biomass. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 3, p. 55-68, 2005.

SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. **J Hazard Mater**, v. 152, p. 302–308, 2008.

SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 283–291, 2007.

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, n. 1, p. 221–232, 2011.

SHENG P.X. et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.

SCHWANTES, D., GONÇALVES Jr., A. C., COELHO, G. F., CASARIN, J., STANGARLIN, J. R., PINHEIRO, A. Reuse and recycling techniques: Equilibrium of the adsorption process of Glyphosate using wastes from the cassava industry. In: **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1 ed. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, p. 423-428.

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.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224 p.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v.34, n. 1, p. 101-105, 2011.

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

TSEZOS, M. Recovery of uranium from biological adsorbents–desorption equilibrium. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 26, p. 973–981, 1984.

TUNALI, S.; CABUK, A.; AKAR, T. Removal of lead and copper ions from aqueous solution by bacterial strain isolated from soil. **Biochemical Engineering Journal**, v. 115, p. 203–211, 2006.

VILAS BOAS, N. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. , p.1359–1366, 2012.

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

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.

CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram que o bioissorvente testado pode ser uma alternativa sustentável e eficiente para a remediação de águas contaminadas com metais pesados, uma vez que o material adsorvente é disponível em larga escala e trata-se de um coproduto, além de ter apresentado características químicas e físicas que o implicam como um bioissorvente eficiente.

Conforme as micrografias dos bioissorventes foi possível observar uma superfície com características favoráveis à adsorção, e por meio dos espectros de infravermelho foram identificados possíveis compostos estruturais, como lignina, celulose e hemicelulose, que favorecem a adsorção.

Os testes de massa demonstraram que 12 g de casca de castanha do Brasil são suficientes para uma eficiente remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em 1 litro de solução, e de 8 g L^{-1} para os metais Cu^{2+} e Zn^{2+} em solução.

O tempo de equilíbrio dinâmico para o processo de adsorção é de 60 min para o bioissorvente, independente do metal estudado (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}).

O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, indicando que o passo limitante para a adsorção dos metais para este bioissorventes é a quimiossorção.

Quanto as quantidades adsorvidas dos metais pelo adsorvente (Q_{eq}), em mg g^{-1} , obtidos a partir das isotermas de adsorção, os valores estimados foram de: $\text{Cr} = 12,69 > \text{Pb} = 10,77 > \text{Cd} = 7,45 > \text{Zn} = 4,86$ e $\text{Cu} = 3,92 \text{ mg g}^{-1}$ o que explica a maior porcentagem de remoção de Cr, com aproximadamente 86,04%, seguida de $\text{Pb} = 74,47 \%$, $\text{Cd} = 63,07\%$, $\text{Zn} = 51,73\%$ e $\text{Cu} = 46,96\%$.

O desempenho deste bioissorvente em sistema aberto deve ainda ser estudado, assim como possíveis modificações estruturais da biomassa para melhor desempenho no processo de adsorção, utilizando agentes físicos e/ou químicos.

Este trabalho também objetivou o estímulo, a implantação e o desenvolvimento da castanha do Brasil, agregando valor a esse produto agroflorestal, visando uma diversificação sustentável, já que a castanha do Brasil possibilita excelentes produtos, com boas características alimentícias e farmacêuticas, assim como seu coproduto que pode ser utilizado como adsorvente natural.