

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

LEONARDO STREY

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUAS UTILIZANDO CASCA
DE PINUS COMO MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO**

Marechal Cândido Rondon

2013

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

LEONARDO STREY

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUAS UTILIZANDO CASCA
DE PINUS COMO MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO**

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 em Agronomia.

Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Co-orientador: Dr. César R. Teixeira Tarley

Co-orientadora: Dra. Esperanza Álvarez Rodríguez.

Marechal Cândido Rondon

2013

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

S915b	<p>Strey, Leonardo</p> <p>Biossorção de íons metálicos em águas utilizando casca de pinus como material adsorvente alternativo / Leonardo Strey. - Marechal Cândido Rondon, 2013. 113 p.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Prof. Dr. César R. Teixeira Tarley Coorientadora: Prof. Dr. Esperanza Álvarez Rodríguez</p> <p>Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2013.</p> <p>1. Casca de Pinus - Biossorvente - Remoção dos íons metálicos. 2. Biossorção. 3. Adsorção. 4. Resíduos florestais. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.</p> <p>CDD 22.ed. 660.28423 CIP-NBR 12899</p>
-------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680357/0005-48
Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>
Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000
Marechal Cândido Rondon - PR.



PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO

Ata da reunião da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação do Engenheiro Agrônomo **LEONARDO STREY**, Ao primeiro dia do mês de agosto de 2013, às 14 horas, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior, em sessão pública, reuniu-se a Comissão Julgadora da Defesa da Dissertação do Engenheiro Agrônomo Leonardo Strey, discente do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Agronomia - Nível Mestrado e Doutorado com área de concentração em **"PRODUÇÃO VEGETAL"**, visando à obtenção do título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, constituída pelos membros: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL), Prof. Dr. José Renato Stangarlin (Unioeste) e Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).

Iniciados os trabalhos, o candidato apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua Dissertação, intitulada: **"Biossorção de íons metálicos em águas utilizando casca de pinus como material adsorvente alternativo"**.

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. José Renato Stangarlin.....Aprovado
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....Aprovado

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

Marechal Cândido Rondon, 1º de agosto de 2013.

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Prof. Dr. José Renato Stangarlin

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

“Cada um colherá aquilo que plantou. Se tu plantaste vento, colherás tempestade, mas se tu entenderes que, com luta, o sofrimento pode tornar-se alegria, vereis que deves tomar consciência do que foste teu passado aprendendo com teus erros e visando o crescimento e a felicidade do futuro. Não sejas egoísta, aquilo que te fores ensinado passai aos outros e aquilo que recebeste de graça, de graça tu darás. Porque só no amor, na caridade e na fé é que tu podeis encontrar o teu caminho interior, a luz e DEUS”

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, pela proteção e pelas oportunidades a mim concedidas durante esta minha jornada.

Aos meus pais, Hedio Strey e Nair Strey pelos infinitos ensinamentos e amor incondicional que irão eternamente iluminar meu caminho e minha vida.

A minha amada noiva, Indira Jade Duarte Lima, pelo amor infinito, carinho e apoio recebidos em todos os bons e maus momentos. Te amo...

Ao meu irmão Professor Affonso Celso Gonçalves Jr., pelos constantes conselhos que certamente serão sempre lembrados, pela paciência e compreensão e pela verdadeira amizade.

Aos meus irmãos, Jordan e Jader, pelo exemplo de boas pessoas, meus heróis, e suas famílias, Margarida, Eliane, Bruna, Laura e Murilo, pelo constante apoio em minha formação pessoal e acadêmica.

Aos meus sogros, Francisco e Adriana, e Maria Vitória por todo o apoio e confiança depositados ao longo deste tempo.

Ao amigo Daniel Schwantes, pela amizade sempre presente e ajuda sem medir esforços durante toda a minha formação.

Aos meus amigos Gilmar Divino Gomes, Emerson Gasparotto, Herbert Nacke, Gustavo Ferreira Coelho, Ivair André Nava, Ana Paula Meneghel, Fernanda Rubio e Juliana Casarin pela amizade e por todo apoio e suporte durante o desenvolver de minhas atividades.

Aos todos os meus amigos e colegas da família GESOMA que sempre estiveram dispostos a colaborar.

Aos meus Co-Orientadores, Professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley e Professora Dr. Esperanza Álvarez Rodríguez.

Aos Professores Douglas Dragunski e Cleber Lindino pelos ensinamentos passados. À CAPES pela concessão da bolsa de estudos, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT	15
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 A cultura do gênero <i>Pinus</i>	18
2.1.1 <i>Pinus elliotti</i>	20
2.2 Resíduos florestais.....	22
2.3 Recursos Hídricos.....	24
2.4 Poluição Hídrica	26
2.5 Metais	27
2.5.1 Cádmio (Cd).....	28
2.5.2 Chumbo (Pb)	30
2.5.3 Cromo (Cr)	31
2.6 Legislação vigente	32
2.7 Adsorção.....	33
2.8 Adsorventes	35
2.8.1 Adsorventes comerciais.....	36
2.8.2 Adsorventes naturais	36
2.9 Processo de Adsorção.....	37
2.10 Cinética de Adsorção.....	38
2.11 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	38
2.11.1 pH da solução	39

2.11.2 Quantidade de material adsorvente	39
2.11.3 Características do adsorvato.....	39
2.11.4 Concentração inicial da solução	40
2.11.5 Temperatura	40
2.11.6 Tempo de contato	41
2.12 Modelos cinéticos	42
2.12.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	42
2.12.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	43
2.12.3 Modelo cinético de Elovich.....	44
2.12.4 Modelo de Difusão Intrapartícula	44
2.13 Isotermas de Adsorção.....	45
2.13.1 Modelo matemático de Langmuir	49
2.13.2 Modelo matemático de Freundlich.....	51
2.13.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (D-R)	52
2.14 Dessorção	53
3 REFERÊNCIAS	55

CAPÍTULO II – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE IÓNS METÁLICOS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA CASCA DE *Pinus elliottii* COMO BIORSORVENTE..... 67

RESUMO	67
ABSTRACT	68
1 INTRODUÇÃO.....	69
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	70
2.1 Obtenção e caracterização do biossorvente	70
2.2 Preparo das soluções fortificadas	72
2.3 Estudos de adsorção em função do pH e massa do biossorvente	72
2.4 Estudos de adsorção em função do tempo de contato	73

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
3.1 Caracterização do biossorvente	73
3.2 Estudos em função da massa do biossorvente e do pH das soluções	76
3.3 Influência do tempo de contato	79
3.4 Cinética de adsorção	80
4 CONCLUSÕES	83
5 REFERÊNCIAS	84
CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd, Pb E Cr EM CASCA DE <i>Pinus elliottii</i>.....	89
RESUMO	89
ABSTRACT	90
1 INTRODUÇÃO.....	91
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	92
2.1 Obtenção e caracterização do biossorvente	92
2.2 Preparo das soluções fortificadas	93
2.3 Isotermas de adsorção.....	93
2.4 Dessorção	94
2.5 Estudos comparativos entre o biossorvente e o carvão ativado	95
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
3.1 Caracterização do biossorvente	96
3.2 Influência das concentrações de Cd, Pb e Cr.....	99
3.2 Isotermas de adsorção.....	101
3.3 Termodinâmica de adsorção	105
3.4 Dessorção	106
4 CONCLUSÕES	108
5 REFERÊNCIAS	109
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	113

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
Figura 1: <i>Pinus elliottii</i>	21
Figura 2: Estrutura macroscópica do tronco de uma árvore sob um corte transversal.....	23
Figura 3: Diagrama de equilíbrio químico para o íon Cd.....	29
Figura 4: Diagrama de equilíbrio químico para o íon Pb.	30
Figura 5: Diagrama de equilíbrio químico para o íon Cr.	32
Figura 6: Tipos de isotermas..	46
Figura 7: Formatos típicos de isotermas de adsorção de soluções ou gases em sólidos.	47
Figura 8: Classificação das isotermas de Giles.	48
CAPÍTULO II – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA CASCA DE <i>Pinus elliottii</i> COMO BIOSORVENTE.....	67
Figura 1: Espectros na região do infravermelho para a casca de <i>Pinus elliottii</i>	74
Figura 2: Imagem por microscopia eletrônica de varredura do biossorvente em ampliação de 200 (a), 800 (b) e 20000 (c) vezes.	75
Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero (pHPCZ) para o <i>Pinus elliottii</i>	76
Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na adsorção dos metais Cd, Pb e Cr.....	78
Figura 5: Quantidade adsorvida dos metais pesados Cd, Pb e Cr por unidade de massa de casca de <i>Pinus elliottii</i> em função do tempo de contato.....	79
Figura 6: Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção dos íons metálicos Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ em casca de <i>Pinus elliottii</i>	80
CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd, Pb E Cr EM CASCA DE <i>Pinus elliottii</i>.....	89
Figura 1: Espectros na região do infravermelho para a casca de <i>Pinus elliottii</i>	97

Figura 2: Imagem por microscopia eletrônica de varredura do biossorvente em ampliação de 200 (a), 800 (b) e 20000 (c) vezes.	98
Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero (pHPCZ) para o <i>Pinus elliottii</i>	99
Figura 4: Influência da concentração inicial dos metais Cd, Pb e Cr na eficiência de remoção pela casca de <i>Pinus elliottii</i>	100
Figura 5: Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cd (a), Pb (b) e Cr (c) pela casca de <i>Pinus elliottii</i> e carvão ativado.	101
Figura 6: Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a casca de <i>Pinus elliottii</i> (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente.	102
Figura 7: Influência da temperatura na adsorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr pela casca de <i>Pinus elliottii</i>	105

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
Tabela 1: Produtos florestais oriundos de plantações de Pinus.....	19
Tabela 2: Resolução nº 357 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr	33
Tabela 3: Constantes relacionadas aos metais pesados Cd, Pb e Cr	40
Tabela 4: Fator de separação e tipo de isoterma	51
CAPÍTULO II – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA CASCA DE <i>Pinus elliottii</i> COMO BIOSSORVENTE	67
Tabela 1: Parâmetros cinéticos de adsorção dos íons metálicos Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ em casca de <i>Pinus elliottii</i>	81
CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd, Pb E Cr EM CASCA DE <i>Pinus elliottii</i>.....	89
Tabela 1: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich para o processo de adsorção de Cd, Pb e Cr em casca de <i>Pinus elliottii</i> e carvão ativado	103
Tabela 2: Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd, Pb e Cr sobre a casca de <i>Pinus elliottii</i>	106
Tabela 3: Porcentagens de adsorção e dessorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr pela casca de <i>Pinus elliottii</i>	107

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_{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_i	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_0	concentração inicial do íon em solução
D	porcentagem de dessorção 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
IUPAC	International Union Pure and Applied Chemistry
IV	espectroscopia do infravermelho
K_d	coeficiente de distribuição termodinâmico
K_f	capacidade de adsorção pelo modelo matemático de Freundlich
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
K_1	constante de velocidade pelo modelo de pseudoprimeira ordem
K_2	constante de velocidade pelo modelo de pseudossegunda ordem
MEV	microscopia eletrônica de varredura

M.S.	Ministério da Saúde
n	intensidade de adsorção e heterogeneidade do adsorvente pelo modelo matemático de Langmuir
P.A.	para análise
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 _L	parâmetro de equilíbrio pelo modelo matemático de Langmuir
UEL	Universidade Estadual de Londrina
Unioeste	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
VMP	valor máximo permitido
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
ε	potencial de Polanyi

RESUMO

O presente trabalho propõe a utilização da casca de *Pinus elliottii*, um resíduo do beneficiamento da madeira, como bioissorvente na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de meio aquoso, como alternativa aos métodos convencionais de tratamento, como a precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação e filtração. O bioissorvente foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Após a caracterização 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 pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Foram construídas as isotermas de adsorção para cada metal, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radusckevich. Visando comparar este bioissorvente com um adsorvente comercial, foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado. Além disso, foram avaliados a capacidade de dessorção dos materiais e a influência da temperatura no processo de adsorção dos metais em estudo pela casca de pinus. A caracterização do bioissorvente por meio da técnica de MEV mostrou uma superfície irregular e heterogênea, importantes características de adsorção. A partir da FT-IR foi possível identificar grupos funcionais comuns a estrutura da lignina, celulose e hemicelulose, os quais favorecem o processo de adsorção. O pH_{PCZ} obtido foi de 3,5. Os testes de massa demonstraram que 8 g L^{-1} do bioissorvente são suficientes para uma remoção eficiente dos íons metálicos em solução. A partir dos testes de pH, as condições ideais obtidas foram: 7,0 para Cd e, 5,0 para Pb e Cr. Os tempos de equilíbrio para o processo adsorptivo foram 40, 20 e 80 min, para Cd, Pb e Cr, respectivamente. Com a aplicação dos modelos cinéticos sugere-se que a etapa limitante para a adsorção destes íons metálicos pode ser a quimissorção. Os modelos matemáticos que melhor se ajustaram para a adsorção em casca de pinus foram Dubinin-Radushkevich para o Cd, Freundlich para Pb e, Langmuir e Freundlich para o Cr. O incremento na temperatura aumentou eficiência de remoção e, além disso, com os parâmetros termodinâmicos, concluiu-se que o processo de adsorção é controlado pela quimissorção. Os valores de dessorção foram baixos, indicando uma forte interação dos metais com a superfície do adsorvente. Com os estudos comparativos com o carvão ativado foi possível concluir que apesar da casca de *Pinus elliottii* apresentar uma eficiência de adsorção menor que este, a mesma apresentou resultados satisfatórios de adsorção e remoção dos íons metálicos presentes nas soluções fortificadas. Assim, conclui-se que a utilização da casca de *Pinus elliottii* como bioissorvente mostrou-se uma alternativa promissora para descontaminação de corpos hídricos contaminados pelos íons metálicos Cd, Pb e Cr.

Palavras-chave: resíduos florestais, adsorção, modelos cinéticos, isotermas.

ABSTRACT

This work proposes the use of the bark of *Pinus elliottii*, a residue of wood processing, as biosorbent in the removal of metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} solutions fortified, as an alternative to conventional treatment methods, such as precipitation, ion exchange, electrochemical treatment, flocculation and filtration. The biosorbent was characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and point of zero charge (pH_{PZC}). Adsorption tests were performed aiming to determine the optimal conditions of pH, mass of adsorbent and contact time for the adsorption process. The adsorption kinetics was evaluated by pseudofirst and pseudosecond order models, Elovich and intraparticle diffusion. Adsorption isotherms for each metal were constructed, which were linearized according to mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Raduskevich. To compare this biosorbent with a commercial adsorbent, comparative studies with activated charcoal were performed. Furthermore, we evaluated the ability of desorption of materials and the influence of temperature on adsorption of metals studied by pine bark. The characterization of the biosorbent by SEM showed a rough and heterogeneous surface, important adsorption characteristics. From the FT-IR was identified compounds such as lignin, cellulose and hemicellulose, which favor the adsorption process. The pH_{PZC} obtained was 3.5. The mass tests showed that 8 g L^{-1} biosorbent are sufficient for efficient removal of metal ions in solution. From the tests of pH, optimum conditions were obtained: 7.0 for Cd and 5.0 to Pb and Cr. The equilibrium time for adsorptive process were 40, 20 and 80 min for Cd, Pb and Cr, respectively. With the application of kinetic models is possible to suggest that the main limiting step for adsorption of these metal ions may be the chemisorption. The mathematical models that best fitted for the adsorption pine bark were Dubinin-Radushkevich for Cd, Freundlich for Pb, and Langmuir and Freundlich for Cr. The increase in temperature increased removal efficiency and, furthermore, with the thermodynamic parameters, it was found that the adsorption process is controlled by chemisorption. Desorption values were low, indicating a strong interaction of the metal with the surface of the adsorbent. In comparative studies with activated coal its possible to concluded that, despite the bark of *Pinus elliottii* present an adsorption efficiency less than this, the same satisfactory results of adsorption and removal of metal ions present in solutions fortified. Thus, it is concluded that the use of the bark of *Pinus elliottii* as biosorbents showed a promising alternative for the decontamination of contaminated water bodies by metal ions Cd, Pb and Cr.

Keywords: forest residues, adsorption, kinetic models, isotherms.

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

O *Pinus elliottii* consiste em uma das mais importantes espécies arbóreas utilizadas em povoamentos florestais destinados aos diversos ramos da agroindústria florestal. A versatilidade, rusticidade, adaptabilidade e rápido crescimento, aliados à qualidade da madeira e dos produtos com ela fabricados, têm feito desta espécie, uma das mais utilizadas em áreas de florestas plantadas no território nacional.

Em razão do rápido crescimento do mercado madeireiro no Brasil e da grande produção dessas atividades, são originados os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais. Entretanto, a disposição destes resíduos, está se transformando em um sério problema ambiental, uma vez que, apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização (CAMPOS et al., 2005). Assim, a utilização destes resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de corpos hídricos contaminados torna-se uma prática viável.

Considerando a atual situação da qualidade dos recursos naturais, em especial dos corpos hídricos, a qual está sendo comprometida, principalmente em se tratando da contaminação por metais pesados e agrotóxicos provenientes de diversos segmentos da agroindústria e demais atividade antrópicas, torna-se necessária uma reflexão voltada ao desenvolvimento sustentável aliado aos aspectos inerentes ao desenvolvimento regional e local.

Subprodutos e resíduos das indústrias agrícola e florestal, como a casca de *Pinus elliottii*, por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, são considerados materiais de baixo custo. Esse material contém vários compostos orgânicos, como a lignina, celulose e hemicelulose, os quais possuem grupos polifenólicos que podem ser úteis no tratamento de corpos hídricos contaminados por metais pesados e agrotóxicos (AKSU et al., 1999). Em vista disso, o uso de materiais adsorventes em processos de adsorção na remoção destes contaminantes surge como alternativa aos processos convencionais de tratamento.

Dessa forma, a utilização do coproduto das atividades que envolvem esta espécie florestal pode ser considerada um grande passo rumo ao desenvolvimento sustentável, pois vem de encontro à necessidade de reaproveitamento destes resíduos agroindustriais e, além disso, trata-se de um material com excelentes características adsorventes, as quais poderão ser utilizadas para a remediação de compartimentos ambientais contaminados por metais pesados e agrotóxicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A cultura do gênero *Pinus*

Pertencente à classe Pinopsida, ordem Pinales e família Pinaceae, o gênero *Pinus* é originário das Américas do Norte e Central. No Brasil, é amplamente difundida nos reflorestamentos das regiões Sul e Sudeste do país para suprir a lacuna no mercado de madeira deixada pela escassez gradativa do pinheiro brasileiro (*Araucaria angustifolia* Bert. O Ktze.) (SHIMIZU e SPIR, 1999), além da exaustão das reservas naturais de essências florestais madeireiras.

Este gênero foi introduzido nestas regiões a partir dos anos 60, onde extensas áreas foram implantadas inicialmente com o objetivo de atender à demanda de matéria-prima para a indústria de papel e celulose. Sua utilização para madeira serrada teve início na década de 80, estimando-se, segundo a Associação Brasileira de Produtores de Madeira – ABPM, que, em 1980, tenham sido produzidos 130.000 m³ ou 1,4 % da produção nacional de madeiras serradas (TONELLO et al., 2004).

Mais tarde, com a introdução dos pinus tropicais, este gênero espalhou-se por todo o país. Dados da Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas estimam que a área ocupada por plantios de *Pinus*, no Brasil, totalizou 1,6 milhões de ha em 2011 (ABRAF, 2012), apresentando excelentes incrementos médios que variam de 20 a 35 m³/hectare/ano. Apesar de não estar mais em considerável expansão, principalmente devido ao maior cultivo de espécies do gênero *Eucalyptos* (ABRAF, 2012), a demanda por sua madeira e resina ainda é alta (FOELKEL, 2008a).

De acordo com Vital (2004), espécies do gênero *Pinus* são amplamente utilizadas em grande escala tanto pelas indústrias madeireiras, quanto pelas de celulose e papel, estimando-se que aproximadamente 3,15 mil empresas no Brasil utilizam este gênero em seus processos produtivos, concentrando-se nos seguintes produtos: indústria de madeira serrada com 48%, celulose e papel com 29% e demais produtos com 23% da produção.

A importância deste gênero para a região Sul do Brasil se deve pelo consumo anual de 42 milhões de m³ de toras de pinus, dos quais somente a indústria de serrados consome 20 milhões de m³ por ano, representando 48% da demanda. Além disso, 57% dos plantios concentram-se nos estados do Sul do Brasil. O pinus apresenta-se perfeitamente adaptado às condições brasileiras, com mais de 20 espécies adequadas e com plantios no país.

Juntamente com o eucalipto, o pinus possui quase o dobro do consumo de florestas nativas, sendo responsável por cerca de 4% das exportações brasileiras (REMADE, 2006).

De acordo com a ABRAF (2012), a maior concentração de plantios florestais nas regiões Sul e Sudeste do país (73,8%), se justifica em função da localização das principais unidades industriais dos segmentos de papel e celulose, painéis de madeira industrializada, siderurgia a carvão vegetal e madeira mecanicamente processada.

A produtividade é um dos fatores de maior influência para aumento da produção e da área de florestas plantadas no Brasil, alcançando índices 5 vezes maiores à obtida em países tradicionalmente florestais como a Suécia e Canadá e 2,5 vezes ou mais do que a de países como EUA e Portugal (ABRAF, 2012).

Em 2000, o Brasil produziu cerca de 7,3 milhões de toneladas de produtos oriundos de madeira de pinus (Tabela 1). Em 2005, só a produção de madeira serrada de *Pinus* atingiu 8,9 milhões de m³, quando havia 1,8 milhões de hectares de florestas de *Pinus* em território brasileiro, sendo 1,62 milhões de hectares para produção de celulose (SBS, 2008). Atualmente, a produtividade média dos plantios de Pinus é de aproximadamente 36 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ (ABRAF, 2012).

Os principais produtos oriundos de plantações comerciais de Pinus, de acordo com a Embrapa (2011), são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Produtos florestais oriundos de plantações de Pinus.

Produto	Quantidade (t)
Madeira serrada	3.753.750
Celulose fibra longa	2.019.753
Compensado	768.075
Pasta de alto rendimento	173.057
MDF	134.750
Aglomerado	42.282
Outros	363.610
Total	7.255.277

Fonte: Embrapa (2011) adaptado de SBS, 2008 .

O Brasil constitui-se no maior exportador mundial de madeira compensada de Pinus, tendo exportado cerca de 1,5 milhões de toneladas, ou 58% da produção total de 2,6 milhões de toneladas, o que corresponde a 70% da produção nacional de compensados de Pinus. O consumo interno de compensados chega a 1,7 milhões de m³ (FLORIANO, 2008).

A produção de madeiras oriundas de plantios de *Pinus* destinada à fabricação de produtos de maior valor agregado, como madeira para construção e remanufaturados, molduras, beneficiados e pré-acabados, armários e gabinetes semi-acabados, móveis, pallets e contêineres, estruturas e casas pré-fabricadas, movimenta um mercado que chega a atingir cerca de US\$ 1 bilhão em exportações (ABIMCI, 2006).

Além destes produtos oriundos exclusivamente da madeira, o *Pinus* também é utilizado na produção de resina e seus derivados, a terebintina (fração volátil) e o breu (fração não volátil), os quais são utilizados na fabricação de mais de 30 produtos finais. A terebintina é utilizada como solvente de tintas especiais e nas indústrias químicas e farmacêuticas. O breu é usado na fabricação de tintas, vernizes, plásticos, lubrificantes, adesivos, inseticidas, germicidas e bactericidas e no seu principal emprego, a cola de breu, de uso generalizado na indústria de papel (ARESB, 2007).

2.1.1 *Pinus elliotti*

Das espécies de *Pinus* plantadas no Brasil, destaca-se *Pinus elliottii* (Figura 1), por apresentar viabilidade na produção de resinas, madeira serrada em geral, madeira roliça (postes e moirões), polpa e papel, e painéis laminados e particulados (CADEMARTORI et al., 2012).

A região ecológica ideal para o seu desenvolvimento coincide, em grande parte, com a de *Pinus taeda*. Porém, por ser de ambiente com características mais próximas ao tropical, ele perde em crescimento para esta espécie nas partes mais frias do planalto sulino. Por outro lado, ele pode ser plantado com grande sucesso em ambientes característicos de Cerrado das Regiões Sul e Sudeste, bem como na planície costeira (SHIMIZU, 2004).

Embora o *Pinus elliottii* seja amplamente utilizado na fabricação de celulose e papel nos Estados Unidos, o mesmo não ocorre no Brasil. Isso se deve ao custo no processo industrial, por causa do alto teor de resina na madeira (SHIMIZU, 2004). No Brasil, o *Pinus elliottii* var. *elliottii* é uma das espécies mais plantadas nas Regiões Sul e Sudeste, porém, em menor escala do que *Pinus taeda*, visto que sua madeira não é utilizada pelas indústrias de celulose e papel mas, sim, na produção de madeira para processamento mecânico e na extração de resina.



Figura 1: *Pinus elliottii*.

Em comparação com o *Pinus taeda*, o *Pinus elliottii* apresenta características marcantes como: a exsudação de resina mais abundante pelos cortes e ferimentos na madeira, ramos e acículas de *Pinus elliottii*, acículas mais densas, longas e de coloração mais escura e cones com pedúnculo e escama sem espinho (EMBRAPA, 2011).

O *Pinus elliottii* var. *elliottii* é a variedade predominante que se estende desde a planície costeira do sul da Carolina do Sul (33°30' N) até a região central da Flórida e, para leste, até a Louisiana. O clima predominante na sua região de ocorrência natural caracteriza-se pelos verões chuvosos, com precipitação média anual em torno de 1.270 mm e temperatura média anual de 17° C, ocorrendo, esporadicamente, temperaturas extremas de -18° C até 41° C. No Brasil, esta variedade requer clima fresco com inverno frio e disponibilidade de umidade constante durante o ano; a variedade *densa* ocorre em área com temperaturas mais elevadas, restrita ao extremo sul da Flórida, onde ocorrem chuvas estacionais, predominantemente no verão, com pequeno déficit hídrico no inverno e primavera (EMBRAPA, 2011).

Esta espécie é indicada para plantio em toda a Região Sul e Sudeste do Brasil, inclusive nas planícies costeiras e em locais com solos encharcados (banhados). No entanto, a atividade de extração de resina deverá ser restrita às regiões com temperatura mais alta do que no planalto Sul, para se obter maior rendimento. Por exemplo, nas planícies costeiras e nas área de transição para a Região Tropical (Região de Cerrado nos estados do Paraná, São Paulo

e Minas Gerais). A região mais apropriada ao seu maior crescimento e produtividade de madeira avança até os cerrados no sul do estado de São Paulo, onde as altas temperaturas e a ocorrência de déficit hídrico, em parte do ano, limitam o desenvolvimento de espécies como *P. taeda* (EMBRAPA, 2011).

De uma forma geral, o incremento volumétrico de *Pinus elliottii* costuma ser menor que de *Pinus taeda*. Porém, ele inicia a produção de madeira adulta a partir dos cinco a seis anos de idade, em contraste com 12 a 15 anos em *Pinus taeda*. Este pode ser um diferencial muito importante na escolha da espécie para produção de madeira destinada ao processamento mecânico. Isto significa que, em toras da mesma idade, a de *Pinus elliottii* contém menor proporção de madeira juvenil e, portanto, será de melhor qualidade física e mecânica do que a tora de *Pinus taeda* (SHIMIZU, 2004).

2.2 Resíduos florestais

Como qualquer atividade que cubra uma extensa área e apresente diferentes setores de beneficiamento da matéria-prima, a agroindústria madeireira traz consigo diversos impactos ambientais (GUIMARÃES et al., 2009). Assim, uma boa parte das árvores colhidas do gênero *Pinus* costuma não ser aproveitada. Isso acontece com a sua casca, que muitas vezes permanece como cobertura de solo da área florestal junto com as acículas e ramos e galhos finos. Isso tem vantagens ambientais para o solo, não restam dúvidas. Entretanto, outras vezes a casca é recolhida da floresta junto com as toras e vai-se acumular como resíduos de industrialização (FOELKEL, 2008b).

Os resíduos gerados a partir do processamento da madeira nos setores agroflorestais, tais como a casca das árvores de pinus, geralmente apresentam alto teor de matéria orgânica e podem conter compostos prejudiciais ao ambiente, como compostos fenólicos, necessitando de medidas adequadas para a sua disposição (MAEDA et al., 2007). Muitas empresas do Brasil e do mundo deixam seus resíduos lenhosos em grandes depósitos/aterros, ou queimam as sobras de madeira. Ambas as medidas podem trazer prejuízos ao meio ambiente. Restos de madeira em aterros irregulares e se decompondo em elevadas quantidades liberam na solução do solo substâncias orgânicas problemáticas que, em altas concentrações, poluem e interferem negativamente no desenvolvimento de organismos vivos nas proximidades. Isso pode ter conseqüências drásticas, caso atinjam córregos, rios e o lençol freático. Já a queima em céu aberto de resíduos da madeira também polui o ar, pela liberação de CO₂ e material particulado

na atmosfera, contribuindo com o aumento do efeito estufa e conseqüentemente com o aquecimento global (BUDZIAK et al. 2004).

Segundo os mesmos autores, há uma crescente demanda por produtos de origem madeireira no mercado nacional, o que também pode aumentar a geração de seus resíduos. Em 2000, no estado do Paraná, produziram-se 22,8 milhões de metros cúbicos de madeira endêmica de reflorestamentos, estimando-se uma geração de resíduos em 11,4 milhões de metros cúbicos. Isso se tornou um grande problema em todo o mundo, havendo diversas pesquisas e estudos em busca de alternativas viáveis e novos usos para os resíduos. Hoje, já existem diversas funções para esses subprodutos da madeira, dentre eles a casca destas espécies, sendo inclusive matérias-primas para diversas indústrias ou para queima como biomassa combustível em caldeiras de força.

A casca do Pinus (Figura 2) pode ser dividida em duas partes, sendo elas a casca exterior e a casca interior ou floema (KLOCK et al., 2005). A casca exterior é seca e totalmente inerte, tem apenas uma função protetora para o tronco, que cresce diametralmente. Localizada na região periférica da árvore, é constituída por duas partes: o córtex (parte mais externa) e o floema (parte mais interna). O córtex é subdividido em duas regiões: a mais interna, periderme, e a mais externa, ritidoma (BURGER e RICHTER, 1991).

A casca interior ou floema é um conjunto de tecidos vivos, que tem como principal função o transporte da seiva elaborada (nutrientes gerados a partir da seiva bruta) a ser distribuída ao cambium e ao alburno (GONZAGA, 2006).

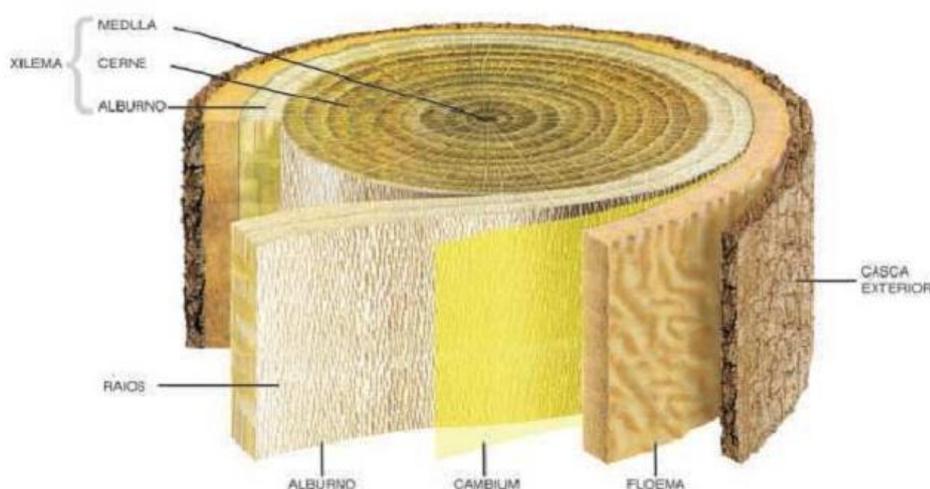


Figura 2: Estrutura macroscópica do tronco de uma árvore sob um corte transversal.

Apesar de existirem diversas formas de aproveitamento destes resíduos, como a queima em caldeiras para produção de energia, utilização como substrato para produção de mudas florestais e mais recentemente, para a fabricação de placas como o MDF (PROTÁSIO

et al., 2011), uma boa parte continua sem aproveitamento, tornando-se necessário mais estudos que visem a minimização desse impasse ambiental.

De acordo com Teixeira (2003), os resíduos florestais (cascas, folhas, galhos etc.) gerados pelas empresas de diversos segmentos industriais de base florestal não têm sido aproveitados corretamente pelo desconhecimento ou pela inexistência de tecnologias disponíveis a serem transferidas. Assim sendo, tais resíduos têm sido utilizados de forma menos valorizada, como na queima direta em sistemas de geração de energia.

Por outro lado, diversos trabalhos demonstram que a casca de *Pinus* e de outras coníferas, quando submetidas a um tratamento de combustão incompleta, podem apresentar importante capacidade adsorvente. Esse produto é denominado de carvão ativado ou carvão ativo, o qual pode ser utilizado em indústrias para a adsorção de metais pesados ou outros poluentes (IDRIS e SAED, 2003), tornando-se uma alternativa viável e promissora para o processamento deste material.

2.3 Recursos Hídricos

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície da Terra e é o constituinte inorgânico mais abundante da matéria viva, integrando aproximadamente dois terços do corpo humano (LIBÂNIO et al, 1997). Do total da água disponível no planeta, 97,5% estão presentes nos mares e oceanos e, desta forma, inaccessível ao consumo humano. Apenas 2,493% é “doce”, mas se encontram em aquíferos de difícil acesso ou nas geleiras e somente 0,007% do total se encontram em rios, lagos e na atmosfera de forma acessível ao consumo humano. Dentro desta perspectiva é possível ainda distribuir os percentuais desta forma: oceanos 97,5%; geleiras 1,979%; águas subterrâneas 0,514%; rios e lagos 0,006% e atmosfera 0,001% (ADIMA, 2008).

No Brasil, o potencial hídrico superficial representa 12% da água doce existente no planeta e 58% da América do Sul. Mas, apesar da grande disponibilidade de água no país, o processo de crescimento desordenado das cidades tem acarretado em perdas na quantidade e principalmente na qualidade de nossas águas (POVINELLI & CHARLES, 2007).

A grande oferta fez da água a substância ideal para ser empregada como solvente universal na limpeza e transporte de praticamente todos os resíduos gerados pelo homem. Ao redor de todo o mundo, as cidades foram se estabelecendo e crescendo próximas a grandes cursos d'água. Até os dias atuais, após seu uso nas mais diversas atividades, a água ainda é geralmente descartada para o corpo receptor mais próximo, muitas vezes sem que passe por qualquer tipo

de tratamento. Não obstante, é possível afirmar que o baixo custo associado ao uso de enormes quantidades de água tem sido um dos pilares do desenvolvimento de nossa sociedade (GRASSI, 2001).

Segundo Drew (1998), a água doce é o mais importante recurso da humanidade. Ela é essencial à agricultura, para o povoamento de vastas regiões e para o desenvolvimento de indústrias. Além disso, transporta diversos compostos nutritivos no solo, movimenta turbinas para produção de energia elétrica, refrigera máquinas e motores e ajuda a controlar a temperatura de nossa atmosfera, fatos estes, que demonstram a importância da preservação desse recurso natural (BONACELLA e MAGOSSO, 1990).

De acordo com Brasil das Águas (2010), citado por Fávere et al. (2010), a água é um recurso natural essencial aos processos bioquímicos dos seres vivos e representa um fator importante nas atividades industriais de vários bens de consumo. O seu uso de forma racional, evitando o desperdício e a poluição não deveria ser motivo de preocupação somente aos ambientalistas, mas também, para as instituições governamentais e para o processo produtivo, pois 1/6 da população mundial não tem acesso à água potável .

Este recurso natural possui duas propriedades que estão intimamente ligadas - a quantidade e qualidade. A qualidade da água é geralmente definida por suas características físicas, químicas, biológicas e estéticas (odor e aparência) característicos. Com isso, um ambiente saudável é aquele em que a qualidade da água suporta uma rica e variada comunidade de organismos e não afeta de maneira negativa a saúde pública (RAMACHANDRA et al., 2002). No entanto, devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, em todo o mundo cerca de 1,1 bilhões de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Especialistas acreditam que dentro de cerca de 20 anos, no máximo, teremos no mundo uma crise semelhante à do petróleo, relacionada com a disponibilidade de água de boa qualidade. Assim como ocorreu com o petróleo no passado, a água está se transformando em uma *commodity* em crise. Esta perspectiva preocupante e bastante realista se deve à provável escassez da água no futuro. Para tanto, basta mencionar que nos últimos 15 anos a oferta de água limpa disponível para cada habitante do planeta diminuiu quase 40% (NEBEL & WRIGHT, 2000).

Mesmo o Brasil, que conta com cerca de 12% da água doce disponível no mundo, não deverá escapar da crise hídrica que está sendo prevista. No nosso caso, vale ressaltar que mais de 80% de todo o volume de águas superficiais disponíveis no país se encontra na região

amazônica. Os 20% restantes estão distribuídos por todo o país, de maneira pouco uniforme, e se destinam a abastecer aproximadamente 95% da população brasileira (REBOUÇAS et al., 2006).

Em todo o mundo, a agricultura é a maior responsável pelo consumo deste recurso natural, onde a irrigação retira aproximadamente 69% da água de boa qualidade do planeta, consistindo em um uso consuntivo. Isto quer dizer que o recurso utilizado não retorna para a mesma fonte de onde é proveniente. As atividades industriais, ao contrário, são consideradas não consuntivas, uma vez que a água, embora possa estar contaminada com determinados resíduos, retorna para sua fonte, permanecendo disponível (NEBEL E WRIGHT, 2000).

2.4 Poluição Hídrica

Tão ou mais importante que a questão envolvendo a quantidade de água disponível, apresenta-se também a questão da qualidade da água disponível. A qualidade da água ao redor de nosso planeta tem se deteriorado de forma crescente, especialmente nos últimos 50 anos. Problemas relacionados com a poluição da água se intensificaram principalmente após a Segunda Guerra Mundial, quando foram observados aumentos significativos nos processos de urbanização e industrialização. Antes de falar em poluição de águas, entretanto, é necessário que este termo seja definido de forma adequada (GRASSI, 2001).

Sendo assim, Maragon et al. (2005) define a poluição hídrica como a introdução num corpo d'água de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades dessa água, afetando, ou podendo afetar, por isso, a saúde das espécies animais ou vegetais que dependam dessas águas ou com elas tenham contato, ou mesmo que venham a provocar modificações físico-químicas nas espécies minerais contatadas.

Os mecanismos de poluição das águas são desenvolvidos a partir do momento em que os resíduos industriais e domésticos (sólidos e, principalmente líquidos) são lançados *in natura* nos corpos d'água, como forma de destino final. Tal comportamento pode ocasionar uma série de perturbações físicas que alteram as condições ideais do meio. Em geral, as perturbações físicas e químicas, resultantes desse processo, são verificadas na forma de aumento da turbidez, na formação de bancos de lodo ou de sedimento inertes, nas variações do gradiente de temperatura, alterações do pH, aumento da DBO e das concentrações de nutriente no corpo d'água receptor desses resíduos (BRAGA et al, 2002).

Cada vez mais os ecossistemas aquáticos estão sob o aumento do estresse devido ao rápido crescimento populacional e econômico, desenvolvimento tecnológico e a urbanização.

Estas atividades estão causando o desaparecimento de espécies aquáticas a um ritmo alarmante. As perdas dessa magnitude impactam todo o ecossistema, privando os valiosos recursos naturais usados para fornecer alimentos, medicamentos e materiais industriais para os seres humanos (RAMACHANDRA et al., 2002).

Apesar de muitos apelos, a água vem sendo contaminada voluntariamente ou involuntariamente por setores industriais como petroquímica, refinarias de óleos, indústrias de papel, indústrias têxteis e outros (FARRÉ et al., 2005) e, dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente resultantes, principalmente, de atividades industriais e agrícolas, a contaminação com metais pesados, em especial cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr), é uma das formas que têm trazido maior preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle da poluição (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Além disso, estes recursos hídricos são frequentemente contaminados por metais pesados em áreas agrícolas onde ocorre a aplicação de agrotóxicos e fertilizantes (OKOYE et al., 2010). Estes produtos podem vir a possuir em sua composição, além dos elementos desejáveis, em geral, metais 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., 2010; GONÇALVES Jr. et al., 2000).

2.5 Metais

De acordo com Duffus (2002), o termo metal pesado, do inglês "heavy metal", é muitas vezes utilizado com conotações de poluição e toxicidade. "Heavy" no uso convencional implica alta densidade e "Metal" no uso convencional refere-se ao elemento puro ou a uma liga de elementos metálicos. De acordo com Gonçalves Jr et al. (2000), a expressão metal pesado se aplica a elementos que possuem massa específica maior que $5,00 \text{ g cm}^{-3}$ ou que tenham número atômico maior do que 20.

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados em redes públicas, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. 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. Este efeito

ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em conseqüência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (ALESSANDRETTI et al., 2005).

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, incluindo cobalto (Co), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo), vanádio (V), estrôncio (Sr) e zinco (Zn), ferro (Fe), para a realização de funções vitais no organismo. Porém, níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos. O cromo (Cr^{3+}) pode ser considerado essencial, pois é utilizado no metabolismo biológico, porém é cancerígeno na sua forma hexavalente (TÜZEN, 2003). Outros metais pesados, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), não possuem nenhuma função dentro dos organismos e sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos. Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (MOHN et al, 1999).

Elementos metálicos tais como Cd, Pb e Cr^{6+} são muito tóxicos mesmo em níveis de traço, quando comparados com outros como Fe, Zn, Mn e Co que, em geral, compõem a estrutura dos seres vivos (RASHED e SOLTAM, 2005). Desta forma, o monitoramento e o tratamento de efluentes contendo estes elementos torna-se cada vez mais importante para o controle de suas concentrações no meio ambiente e nos seres vivos.

2.5.1 Cádmio (Cd)

O Cd possui número atômico 48 e densidade $8,642 \text{ g cm}^{-3}$ (DIAS et al., 2001), sendo um dos metais mais nocivos à saúde em virtude de sua alta toxidez, mesmo em doses relativamente baixas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

Cerca de 80% da utilização mundial de Cd é feita por países industrializados e, dentre os maiores consumidores estão os Estados Unidos, o Japão, a Bélgica, a Alemanha, a Grã-Bretanha e a França (TENÓRIO e ESPINOSA, 2012).

Conforme Dias et al. (2001), o Cd é amplamente utilizado para revestimento de materiais, em pigmento de tintas e na indústria plástica, podendo ser adicionado ao solo por meio do lixo urbano ou industrial, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados.

Este metal pode afetar sistemas aquáticos por meio da erosão do solo, de descargas na atmosfera resultantes de atividades industriais, vazamentos de aterros, pelo uso de lodos de esgoto, pelo uso de fertilizantes e pelo lançamento de efluentes industriais tendo como consequência a contaminação dos solos por meio de irrigação para fins agrícolas ou inundações (VERSIANI, 2008). Além disso, a exposição ao Cd ocorre principalmente por ingestão de alimentos contaminados e por altas concentrações do metal no ar.

Os sintomas atribuídos à contaminação por este metal são câncer de próstata, de pulmão e testículos. Em nível celular, o Cd afeta a proliferação, diferenciação e pode causar apoptose (destruição celular). Pode causar ainda danos nos rins, desde menores disfunções tubulares até insuficiência grave envolvendo túbulos e glomérulos, anemia, hipertensão e disfunções gástricas (DIAS et al., 2001).

Na busca por tratamentos que visem a remediação e descontaminação de compartimentos ambientais contaminados por este metal, algumas características deste íon metálico devem ser levadas em consideração, como a sua mobilidade no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas e reguladas principalmente pelo pH, o qual possibilita uma maior mobilidade do Cd, quando em condições de pH 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).

A solubilidade do Cd em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 3, onde pode-se observar que, em faixas de pH superiores a 9,0 ocorre a predominância de hidróxidos de Cd e, em condições de pH abaixo deste valor ocorre a predominância do cátion Cd^{+2} .

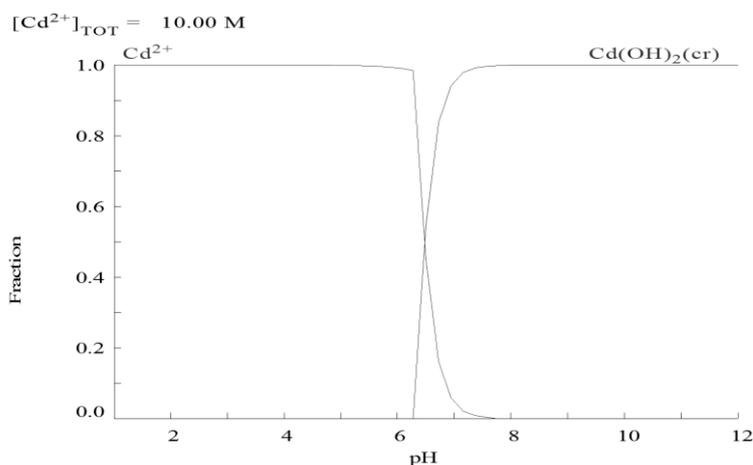


Figura 3: Diagrama de equilíbrio químico para o íon Cd (Software: Medusa).

2.5.2 Chumbo (Pb)

O Pb possui número atômico 82 e massa atômica $11,34 \text{ g cm}^{-3}$, sendo um metal de ocorrência natural nos solos (AVILA-CAMPOS, 2007).

Este íon metálico tem se destacado como um dos maiores poluentes ambientais, fato este que pode ser atribuído, de maneira geral, a sua ampla utilização industrial (indústrias extrativa, petrolífera, de tintas, corantes, etc.). A contaminação do solo com Pb pode resultar em uma série de problemas relacionados ao meio ambiente, incluindo diminuição da vegetação, contaminação de águas superficiais e aquíferos, além de toxicidade direta para microrganismos, animais e humanos (ALVES et al., 2008).

Devido a sua baixa solubilidade, a absorção pelo organismo ocorre principalmente por via oral ou respiratória (MONTEIRO, 2009), onde o contato com grandes concentrações de Pb pode levar a distúrbios em praticamente todas as partes do organismo, como: sistema nervoso central, sangue e rins, ocasionando a morte. Em doses baixas, podem ocorrer alterações na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais, acarretando alterações psicológicas e comportamentais, sendo a diminuição da inteligência um dos seus efeitos (TONG et al., 2000).

A solubilidade do Pb em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 4, onde observa-se que em condições de pH superiores a 6,1 outras formas de Pb tornam-se disponíveis complexos como Pb(OH)_2 .

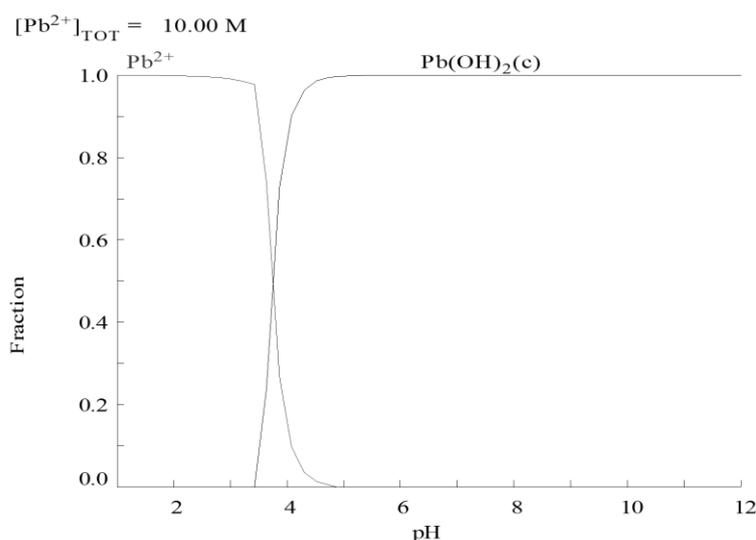


Figura 4: Diagrama de equilíbrio químico para o íon Pb (Software: Medusa).

2.5.3 Cromo (Cr)

O Cr possui número atômico 24 e densidade $7,14 \text{ g cm}^{-3}$ (AVILA-CAMPOS, 2007) e ocorre no ambiente como resultado da intemperização do material de origem dos solos, sendo introduzido no meio ambiente, por meio de deposições de resíduos de origem industrial como curtumes e siderurgia. Quando os efluentes dessas indústrias são depositados ou utilizados na irrigação, a disposição do metal no solo pode causar poluição de aquíferos e do próprio solo (CASTILHOS et al., 2001).

De acordo com Matos et al. (2008), o Cr pode ser considerado um elemento bioativo, sendo que a presença de Cr^{3+} na dieta de animais e humanos é fundamental, pois está relacionada com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. Porém, em outros estados de oxidação, como o Cr^{6+} , e em altas concentrações este elemento é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos.

Um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade, pode estar relacionado à habilidade do Cr^{6+} em penetrar nas células, 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 (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2005).

Diversos danos e sintomas são causados à saúde devido à contaminação por Cr, como dermatite alérgica, ulcerações na pele, perfuração do septo nasal, lesões bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais, além de causar câncer (DAL BOSCO, 2007).

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 5, 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.

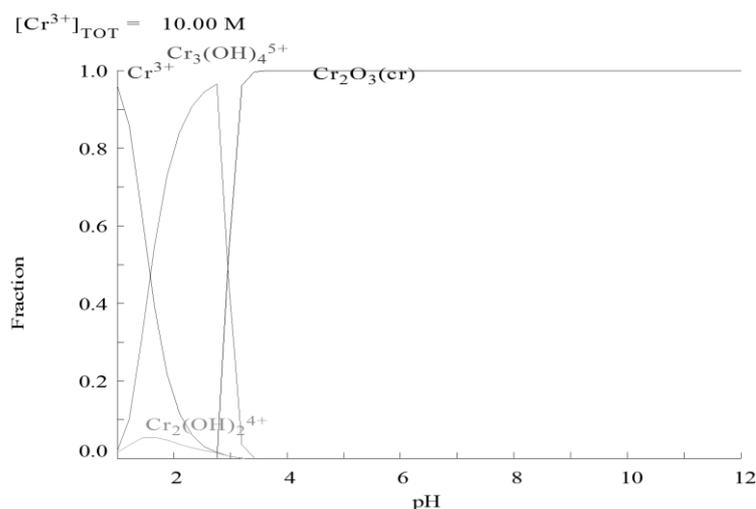


Figura 5: Diagrama de equilíbrio químico para o íon Cr (Software: Medusa).

2.6 Legislação vigente

A partir de 1986 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu a Resolução nº 20, dispoendo a respeito da classificação dos corpos de água, além de diretrizes ambientais para o seu enquadramento estabelecendo condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 1986). No entanto, esta resolução foi revogada pelo CONAMA com a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005).

Apesar da importância da legislação no controle da poluição dos corpos hídricos, somente em 2000 o Ministério da Saúde divulgou uma legislação para o controle deste impasse ambiental, visando a qualidade da água para o consumo humano, a Portaria nº 1469 (BRASIL, 2000). Esta portaria originou a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelecia os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004).

Em ambos os casos, Resolução CONAMA nº 357 e Portaria nº 518/2004 do MS, são atribuídos limites para a presença de metais pesados nos recursos hídricos brasileiros, e determinam valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para os metais pesados tóxicos Cd, Pb e Cr (Tabela 2).

Tabela 2: Resolução n° 357 do CONAMA e Portaria n° 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr

Metais Pesados	Valores máximos permitidos	
	CONAMA n°357 (2005)	Portaria n°518 M.S. (2004)
	(mg L ⁻¹)	
	Águas Doces	Padrão Potabilidade
Cd	0,01	0,005
Pb	0,033	0,01
Cr Total	0,05	0,05
Cr ³⁺	1,0*	-
Cr ⁶⁺	0,1*	-

*Parâmetros para lançamento de efluentes (CONAMA).

No dia 14 de dezembro de 2011 o M.S. publicou no Diário Oficial da União a Portaria n° 2.914 de 12/12/2011, que revoga e substitui integralmente a Portaria n° 518 do M.S. e fica estabelecido um prazo máximo de vinte e quatro meses para que os órgão e entidades sujeitos à aplicação desta Portaria promovam as adequações necessárias; contudo, a Portaria n° 2.914 não altera os VMP para os metais em estudo (BRASIL, 2011a). Uma nova Resolução do CONAMA, n° 430 de 13 de maio de 2011, também foi estabelecida, visando alterar parcialmente e complementar a Resolução n° 357 do CONAMA. A Resolução do CONAMA, n° 430 não substitui os padrões de potabilidade para águas de classe 3 (BRASIL, 2011b).

Apesar da regulamentação e legislação por parte dos órgãos governamentais visando o controle da poluição dos recursos hídricos, este impasse ambiental já decorre à longas datas, culminando com a poluição de uma grande quantidade de corpos hídricos. Em vista disso, muitos estudos são desenvolvidos a tempo visando o tratamento destes compartimentos ambientais. No entanto, mais estudos necessitam um desenvolvimento mais aprofundado, não somente visando a descontaminação em si, mas também em busca de processos que sejam eficientes, de baixo custo e acessíveis a todas as porções da população mundial.

2.7 Adsorção

São conhecidos vários métodos para a descontaminação de corpos hídricos contaminados com metais pesados, destacando-se os processos físico-químicos de

precipitação, troca iônica, extração por solventes e outros (JIMENEZ et al., 2004).

Dentre os métodos convencionais mais utilizados para o tratamento de efluentes pode-se citar: precipitação química, oxidação ou redução, filtração, coagulação, tratamento eletroquímico e processos de separação com membranas (VOLESKY, 2004; RODRIGUES et al., 2006).

No entanto, muitas vezes esses métodos tornam-se limitados por serem inviáveis técnica ou economicamente, tornando-se difícil a sua aplicação (FERREIRA et al., 2007). Em virtude disso, a adsorção torna-se um método alternativo de tratamento, sendo eficiente para remoção de metais pesados e agrotóxicos, onde, durante este processo, ocorre o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface da superfície do material adsorvente (KANITZ JÚNIOR et al., 2009; SOUSA et al., 2007).

A utilização de processos de adsorção teve início em meados de 1550 a.C., quando os egípcios utilizavam carvão para fins medicinais, por exemplo na adsorção de vapores emitidos por tecidos biológicos em estado de putrefação. O primeiro registro na literatura sobre a assimilação de gases por carvão e argilas de diferentes fontes foi proposto por *Scheele* em 1773 (DABROWSKI, 2001).

O autor afirma ainda que o termo “sorção”, proposto por McBain, refere-se aos dois fenômenos, adsorção e absorção. Em 1785 Lowitz usou carvão para descolorir alguns líquidos. Em 1814, De Saussure estudou a adsorção de vários gases por substâncias porosas como cortiça, carvão e amianto descobrindo o caráter exotérmico dos processos de adsorção. O termo adsorção finalmente foi introduzido por Kayser, em 1881, para representar o processo de condensação de gases sobre superfícies livres, em contraste com a absorção de gases, penetração do gás numa certa massa do adsorvente sólido.

A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a propriedade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (XU et al., 2002). A substância que é adsorvida, o soluto, denomina-se adsorbato e, adsorvente a substância que adsorve.

O processo adsorptivo pode também ser considerado como um tipo de partição que ocorre na referida superfície, isto é, na interfase sólido-fluido. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface (COELHO, 2006).

Segundo Gonçalves Jr. (2003), a adsorção envolve o contato de uma fase líquida com

uma fase rígida e permanente, o adsorvente, na forma de grãos, que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos na fase líquida tem como objetivo a separação ou a purificação.

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais, como também a desumificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina (NÓBREGA, 2001).

2.8 Adsorventes

Os materiais adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando foram observados gases sendo adsorvidos em carbono ativado (ORTIZ, 2000) e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial. Os adsorventes podem ser classificados como substâncias naturais ou sintéticas, normalmente com estrutura monocristalina, microporos de baixa variação de diâmetros e superfície interna acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto oriundo do adsorvido (NÓBREGA, 2001).

Os melhores adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Para aplicações tecnológicas, é desejável que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHNEIDER & RUBIO, 2003). Portanto, é de suma importância a compreensão da estrutura do sólido, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorptivas do mesmo. De acordo com Brandão (2006), ao se discutir as propriedades superficiais de materiais adsorventes com grande superfície específica, é necessário distinguir superfícies externa e interna deste material. Desta forma Gregg e Sing (1982) afirmam que a superfície externa de um material adsorvente é aquela que inclui todas as estruturas proeminentes e orifícios e rachaduras mais largas que profundas, enquanto que a superfície interna é composta pelas paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades as quais são mais profundas que largas.

Em relação à polaridade da superfície do material adsorvente, estes materiais podem ser classificados em polares ou hidrófilos e apolares ou hidrofóbicos. Enquanto os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas, os apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, 2006).

2.8.1 Adsorventes comerciais

Para um material adsorvente ser considerado um bom produto comercial, o mesmo deve apresentar uma série de características favoráveis quanto a eficiência de adsorção, seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, perda de carga, custo de obtenção e processamento, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando, em consequência, áreas de adsorção elevadíssimas (NÓBREGA, 2001). Desta forma, diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção de contaminantes de efluentes, os quais podem ser orgânicos (carvão ativado, biomassas etc.) ou inorgânicos (zeólitas, argilas etc.), sendo estes, ainda, naturais ou sintéticos (AKLIL et al., 2004).

O carvão ativado é o adsorvente mais comumente utilizado (PERUZZO et al., 2004). No entanto, o seu elevado custo, considerando as grandes quantidades de efluentes a serem tratados, estimula estudos e emprego de adsorventes naturais, ou biossorventes, os quais geralmente apresentam custos substancialmente menores de obtenção e processamento, quando comparados com carvão ativado, além de serem encontrados e disponibilizados em grandes quantidades.

2.8.2 Adsorventes naturais

Materiais alternativos tais como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a suas alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (VALDMAN et al., 2001), podendo ser utilizados como adsorventes que promovem a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos presentes nos efluentes industriais.

Para Gonçalves Jr. et al (2009) e Gonçalves Jr. et al (2012), o uso de biomassas naturais como adsorventes apresenta vantagens devido a sua alta capacidade de acumular contaminantes, suportar vários ciclos de sorção e dessorção e, além disso, por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza e são considerados materiais de baixo custo. Não obstante, mesmo não recebendo algum tratamento químico prévio, a casca de pinus apresenta uma alta capacidade de adsorção, característica importante na busca por materiais adsorventes alternativos e sustentáveis utilizados na adsorção e remoção de metais pesados de corpos hídricos contaminados.

2.9 Processo de Adsorção

Os procedimentos que envolvem os fenômenos adsorptivos ainda se encontram em um estágio menos desenvolvido que a maioria dos outros processos de separação tais como destilação e extração. Tal evidência se justifica pela complexidade do fenômeno e pela escassez de dados experimentais completos que dificultam o desenvolvimento de novos modelos, bem como a avaliação daqueles apresentados na literatura. Esta complexidade pode ser atribuída a vários fatores, dentre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, os quais são frequentemente heterogêneos, possuindo não uma distribuição de tamanho de poros, mas também diferentes formas de poro, além de uma distribuição de energia dos sítios ativos. Não menos importantes são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura (GONÇALVES Jr., 2010).

O processo de adsorção é a distribuição do adsorvato entre duas fases (solução e adsorvente) e pode ser descrito pela cinética (mecanismo de adsorção e dessorção) e pelo estado de equilíbrio no processo (ZOLLINGER, 1991).

A posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é de adsorção física ou química (McKAY, 1996).

Se a substância é retida na superfície por processo químico (ligação iônica ou covalente) é denominado de adsorção química e o processo reversível requer alta energia. Por outro lado, se a substância permanece na superfície, mas não reage (atrações de Van der Waals) tem-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo teor de adsorção. Um exemplo é a adsorção de gases por carvão ativo, onde atuam somente forças de van der Waals. Na adsorção química é esperada a formação de monocamada, enquanto na adsorção física é encontrada a formação de multicamada. Entretanto, num sistema adsorptivo geralmente as propriedades de ambos aparecem. Muitos processos adsorptivos de separação dependem da adsorção física (ZOLLINGER, 1991; McKAY, 1996).

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio (BARROS, 2000; McKAY, 1996).

2.10 Cinética de Adsorção

De acordo com Freitas (2007), existem três estágios consecutivos associados com a adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos. A primeira etapa é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira etapa é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

A velocidade de adsorção seria determinada em função de que a velocidade de adsorção mais lenta governa inteiramente o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida, comparada com outros dois processos; o transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitado pela agitação da solução. Assim a etapa determinante da velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente.

A velocidade com que ocorre a adsorção pode depender de alguns fatores como o tamanho e estrutura da molécula do adsorbato, natureza do solvente e propriedades físicas e químicas do adsorvente.

O tratamento teórico da difusão intrapartícula exhibe algumas vezes relação matemática complexa. Assim, foi proposta uma aproximação simples da expressão teórica para facilitar a organização dos dados de velocidade de adsorção apresentados. A concentração de adsorção varia proporcionalmente com o tempo elevado a potência $\frac{1}{2}$ ($t^{1/2}$) em muitos tratamentos de difusão intrapartícula (YANG, 1984).

Nos estudos sobre a adsorção o arranjo experimental é fundamental para verificar o comportamento do adsorvente frente à fase fluida. Com a aplicação dos dados experimentais aos modelos matemáticos existentes é possível determinar, por exemplo, as constantes cinéticas de velocidade, massa máxima adsorvida do adsorbato por grama do adsorvente, parâmetros energéticos entre a fase sólida e líquida e taxa de adsorção sobre os adsorventes que é uma variável controlada pelo processo de transporte do soluto até a superfície e/ou para dentro dos poros da fase sólida (SING et al., 1985).

2.11 Fatores que influenciam o processo de adsorção

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).

2.11.1 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).

2.11.2 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, este fato pode não ocorrer em função do equilíbrio entre o adsorvato retido no adsorvente e o adsorvato remanescente em solução da formação estabelecido (ÖZER et al., 2004). 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.

2.11.3 Características do adsorvato

Algumas características do adsorvato (Tabela 3) 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). Assim, quanto maior a eletronegatividade, maior será a afinidade para o processo de sorção (SAG et al., 2002). Em contra partida, compostos com raio iônico menor têm maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente (SRIVASTAVA et al., 2008). Por fim, de acordo com BAYRAMOGLU et al. (2005) e

LESMANA et al. (2009), quanto maior o $pK_{\text{hidrólise}}$ do íon metálico maior será a afinidade e, conseqüente, adsorção.

Tabela 3: Constantes relacionadas aos metais pesados Cd, Pb e Cr

	Cd	Pb	Cr
Raio iônico hidratado	4,26	4,01	4,61
$pK_{\text{hidrólise}}$	$10^{-10,1}$	$10^{-7,7}$	10^{-4}
Eletronegatividade	1,52	1,85	1,6

Fonte: Dal Bosco et al. (2004); Jimenez et al. (2004); Tagliaferro et al. (2011)

2.11.4 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 (FOUST et al., 1982; VOLESKY, 1990; SEKHAR et al., 2003).

2.11.5 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 onde houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e, portanto o valor de ΔG é

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

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU E ISOGLU, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 1 e 2 (GONÇALVES et al. 2008):

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

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

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

2.11.6 Tempo de contato

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato remanescente na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do mesmo e, portanto, diz-se que a quantidade adsorvida está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo dessorvida (MONTEIRO, 2009). Este tempo é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais determinadas (ÖZACAR, 2003). O tempo de equilíbrio também é importante para predizer condições experimentais necessárias para a obtenção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos (ALEXANDER, 1978).

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).

Estudos realizados com materiais alternativos ilustram o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio demonstrando que o material utilizado influencia fortemente no comportamento cinético do processo. Por exemplo, ao estudarem a adsorção de Cu^{2+} , Cd e Zn^{2+} em resíduos vegetais de mamoeiro (*Carica papaya* L.), Saeed et al. (2005) observaram que a taxa de remoção foi máxima a partir de 60 min de contato com o adsorvente. Já Gardea-Torresdey et al. (2002), ao estudarem o comportamento de adsorção de Pb^{2+} em biomassa de lúpulo (*Humulus lupulus*), perceberam que a adsorção atingiu o máximo logo aos 5 min de contato.

Como citado anteriormente (Item 2.10), 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).

2.12 Modelos cinéticos

Vários modelos matemáticos têm sido testados para avaliar a cinética do processo de adsorção, entre eles estão os modelos de pseudoprimera ordem de Lagergren e o de pseudossegunda ordem de Ho e Mckay, Elovich e Difusão Intrapartícula (TATY-COSTODES et al., 2003; AKSU e ISOGLU, 2005; AYYAPPAN et al., 2005; YANG e AL-DURI, 2005; DEBRASSI et al., 2011).

2.12.1 Modelo cinético de pseudoprimera 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 foi denominada de pseudoprimera ordem (HO, 2004; HO e McKAY, 1998).

A expressão do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, é representado em sua forma linear pela Equação 3:

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2.303} \right) \times t \quad (3)$$

Na equação, 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, e este modelo não se ajusta bem para toda a faixa de tempo utilizada sendo geralmente aplicável apenas para os 20-30 minutos do processo de adsorção (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).

2.12.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem 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) e é representado em sua forma linear pela Equação 4:

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

onde, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem.

Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001). Conforme Ho e McKay (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudossegunda ordem.

2.12.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 (LIU e LIU, 2008) e conforme Ho e Mckay (2004) este modelo foi desenvolvido para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG e WEY, 2006) e sua forma linear é descrita pela Equação 5:

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (5)$$

onde, A e B são constantes, sendo A a velocidade de quimiossorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção e está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (g mg^{-1}) (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.12.4 Modelo de Difusão Intrapartícula

Esta teoria, derivada 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). A Equação 6 representa a forma linear do modelo cinético:

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

em que, 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 insinua 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., 1996; SUN e SUN, 1997). 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 (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula (BASIBUYUK e BASIBUIUK, 2003).

2.13 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (SALEHIZADEH e SHOJAOSADATI, 2003).

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorbato é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato no equilíbrio. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (CASTILLA, 2004).

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MORENO-CASTILLHA, 2004; MEZZARI, 2002).

Segundo VASQUES (2008), quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois

de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e e a concentração da fase fluida C_{eq} a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção.

Existem fatores importantes que devem ser levados em consideração no estudo das isotermas, tais como, natureza da interação entre o adsorvente e o adsorbato, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão da adsorção (monocamada ou multicamada), interação do solvente com a superfície sólida e os efeitos da temperatura e pH (ANTÔNIO, 2003). Algumas formas mais comuns de isotermas são apresentadas na Figura 6.

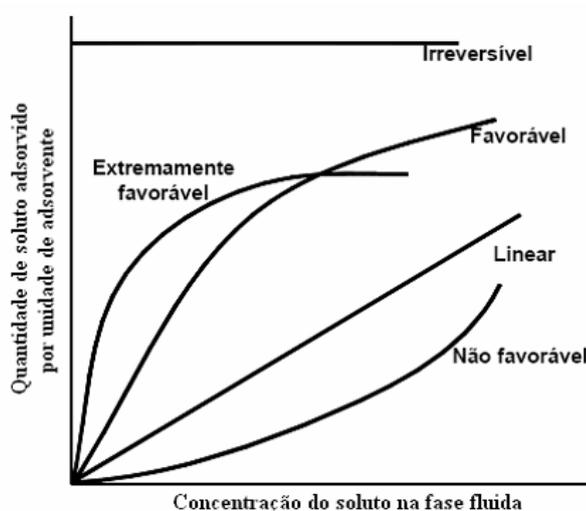


Figura 6: Tipos de isotermas. Fonte: Adaptado de McCabe et al., (2005).

Uma isoterma linear passa pela origem, sendo a quantidade adsorvida proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorbato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido (BARROS, 2000). Isotermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversíveis, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração.

Segundo Teixeira et al. (2001), várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais (Figura 7). Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por *Brunauer* em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.

A isoterma tipo I é característica de sólidos com microporosidade (microporos) e mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva, que pode ser atribuído à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o recobrimento, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa e o sistema tende a um

equilíbrio (TEIXEIRA et al., 2001). As informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada, geralmente representadas pelo modelo de Langmuir. Segundo Rodella (2001), esse tipo de isoterma, pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

O autor afirma, ainda, que as isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. As isotermas do tipo III e V são características de sistema onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, desta forma estes dois tipos de isoterma não apresentam interesse para estudos de processos de adsorção (TEIXEIRA et al., 2001).

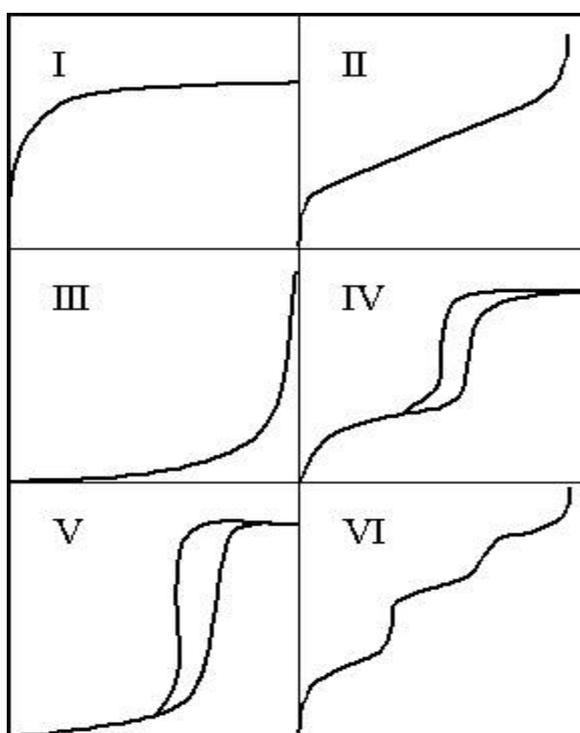


Figura 7: Formatos típicos de isotermas de adsorção de soluções ou gases em sólidos.

Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001).

A isoterma do tipo II é típica de macroporos; mostra um aumento rápido da quantidade de material adsorvido para valores baixos de concentração no equilíbrio, que se

torna mais lento para valores intermediários. Esse comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas do adsorbato com os sítios mais ativos do adsorvente (TEIXEIRA et al., 2001). Após o preenchimento desses sítios o adsorvente passa a interagir com os de mais baixa energia. Este comportamento pode ser percebido pela menor inclinação da região central da isoterma. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Na região final ocorre um aumento rápido da quantidade adsorvida, provavelmente devido à formação de multicamadas.

A isoterma do tipo IV é também para sólidos que tenham poros razoavelmente grandes (macroporos). A primeira inclinação corresponde à cobertura de uma monocamada e a segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar (para gases) ou a dessorção (para líquidos).

A isoterma do tipo VI pode ser aplicada à adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA et al., 2001).

Uma outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles et al., (1970). As isotermas são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas de Giles são mostradas na Figura 6.

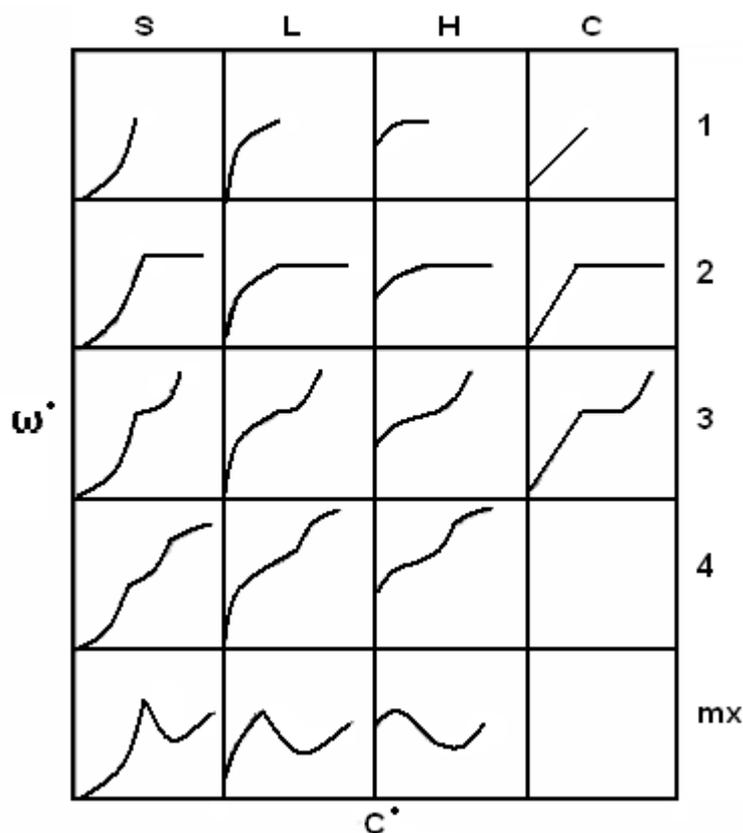


Figura 8: Classificação das isotermas de Giles.

As isothermas do tipo S (sigmoidal) apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente. As isothermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. As isothermas do tipo H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. As isothermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

Subgrupo 3 - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.

Subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.

Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato/adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato/ adsorvente.

Os modelos matemáticos mais usados para descrever processos de adsorção são os de Langmuir e Freundlich, sendo que estes são preferidos devido à simplicidade e à facilidade na interpretação dos dados obtidos após a sua linearização (LAVARDA, 2010). Outro modelo matemático utilizado é o de Dubinin-Radushkevich (D-R), o qual caracteriza a natureza do processo (química ou física) (FAROOQ et al., 2011).

2.13.1 Modelo matemático de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA et al., 2007).

Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e apresenta bons resultados na adsorção sobre macrófitas, por exemplo (ÖZKAYA, 2005). Esta

isoterma assume que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (CUSSLER, 1997).

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A equação de Langmuir (McKAY, 1981) é representada da seguinte forma:

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (7)$$

onde , q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) por grama de adsorvente, q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e está relacionada com a energia de adsorção, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). Quando $K_{ads} C_{eq} \gg 1$ a isoterma é muito favorável e se $K_{ads} C_{eq} < 1$ esta é quase linear (BARROS, 2000).

Os parâmetros q_m e K_{ads} podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A linearização da equação de Langmuir pode ser expressa conforme a Equação 8:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_m K_{ads}} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (8)$$

O gráfico de C_{eq} / q versus C_{eq} permite calcular o valor de q_m e K_{ads} . A partir dos parâmetros de adsorção pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a constante de Langmuir (McKAY, 1981).

O parâmetro de equilíbrio R_L , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação 9:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ads} q_m} \quad (9)$$

A Tabela 2 indica a relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.

Tabela 4: Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

2.13.2 Modelo matemático de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato (FREUNDLICH, 1906; ALLEONI et al., 1998; AROGUZ, 2006).

Esse modelo é uma equação que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, não prevê saturação da superfície e considera a superfície do adsorvente heterogênea, ao passo que aplica a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios adsorptivos, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo em relação ao eixo da concentração (TAVARES e TAVARES, 2003).

Segundo Freitas (2007), o modelo de adsorção de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de concentração, sendo representada segundo a Equação 10:

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

Onde q é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) e K_f e n são os dois parâmetros de Freundlich, e o K_f está relacionado com a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade do sólido.

Os parâmetros n e K_f da isoterma de Freundlich descrevem bem a adsorção dentro de certos valores de concentração, mas acima deles apresentam certas limitações, entre elas, a dificuldade de considerar adequadamente a quantidade de íons presentes no adsorvente (K_f) (SAEED e AHMED, 2004).

A constante de Freundlich (K_f) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$

indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da Equação 11:

$$\log q = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (11)$$

A isoterma de Freundlich corresponde à adsorção de sistemas não uniformes onde o calor de adsorção diminui com o aumento da cobertura na superfície do adsorvente. A falta de uniformidade pode existir nos diferentes sítios de adsorção ou também pode ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas (ALLEONI et al., 1998; ANTONIO et al., 2004).

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de operação. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade, longa vida e que esteja disponível em grandes quantidades e a um baixo custo (FIGUEIREDO et al., 2000).

2.13.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich é considerado mais geral que os demais por não assumir uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante (KALAVANTHY e MIRANDA, 2010) e é amplamente utilizado visando distinguir se o processo de adsorção possui natureza química ou física (SARI et al. 2007). Este modelo é representado na forma linear pela Equação 12:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (127)$$

onde, Q_{eq} é a quantidade do metal adsorvido 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 ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq})$ (R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)), T é a temperatura (Kelvin) e C_{eq} é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A energia média de sorção (E (kJ mol^{-1})) é calculada pela Equação 13:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (8)$$

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 (WAN NGAH et al. 2008). Quando os resultados apresentarem-se em um intervalo de 1 a 8 kJ mol⁻¹, indica uma adsorção física enquanto que, se estes valores estiverem acima de 8 kJ mol⁻¹ o processo será de natureza química (FÁVERE et al., 2010).

2.14 Dessorção

No processo de dessorção, quando há a utilização de soluções regenerantes ácidas, é esperado que os íons H⁺ substituam o cátion adsorvido pelo mecanismo de troca iônica nos sítios ativos do material (MIMURA et al., 2010). Esta prática é de fundamental importância quando adsorventes de custo elevado são utilizados visto que a recuperação dos mesmos pode reduzir os gastos do processo de remediação (GUNDOGDU et al., 2009).

Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008), para que a dessorção seja satisfatória é necessária a escolha da solução regenerante mais adequada, a qual depende do tipo de biossorvente utilizado e do mecanismo envolvido no processo de adsorção. Pode-se dizer que as soluções regenerantes mais utilizadas para o processo de dessorção são aquelas que contêm produtos, como: a) ácidos: onde se destacam o HCl, HNO₃ e o H₂SO₄ (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; MATA et al., 2009); b) bases: como NaOH; c) agentes complexantes orgânicos: como o EDTA; e os d) sais: como CaCl₂, CaCO₃ e Na₃C₆H₅O₇ (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004).

Conforme visto, adsorção de íons metálicos sobre um determinado adsorvente torna-se mais interessante se a recuperação dos íons adsorvidos ao fim do tratamento for possível e, embora a maioria dos biossorventes utilizados corresponda a materiais abundantes e de baixo custo, a possibilidade de reutilização após a recuperação dos íons também é atrativa (MONTANHER, 2009).

Após a recuperação do biossorvente, a solução resultante, altamente concentrada, pode ser processada por outras técnicas como, por exemplo, a eletroquímica objetivando a recuperação do metal (MONTEIRO, 2009) e, desta forma, do ponto de vista econômico, a

dessorção permite a obtenção simultânea de dois produtos valorizados: a água tratada e os metais aptos a serem reutilizados.

A percentagem de dessorção pode ser calculada por meio da Equação 14:

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (9)$$

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

Segundo Namasivayam et al. (1998), baixas taxas de dessorção, em casos particulares, sugestionam um processo de quimissorção, como sendo o modo principal de remoção de poluentes pelo adsorvente.

3 REFERÊNCIAS

ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011**. Brasília. 2012. 150p.

ADIMA. **ONG Ambientalista de Defesa do Meio Ambiente**. Disponível em: <http://www.adima.org.br/index_arquivos/educacao_arquivos/agua.htm> Acesso em: 02 de Fevereiro de 2012.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR]. Toxicological profile of chromium. Atlanta, 2005. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em 15 mai. 2012.

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

AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal íons from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.

AKSU, Z.; 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.

ALESSANDRETI, T.; RABELO, A.P.B.; SOLER, J.G.M. Comparação do potencial de remoção de metais pesados por meio de adsorção usando algas e aguapés. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Poços de Caldas, 2005. **Anais...** Poços de Caldas – MG, 2005.

ALEXANDER, F.; POOTS, V. J. P.; McKAY, G. Adsorption kinetics and diffusional mass transfer processes during color removal from effluent using silica. **Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development**, v.17, n. 4, p. 406-410, 1978.

ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**. v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

ALVES, J. C. et al. Adsorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p. 1329-1336, 2008.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 2, p. 174-181, 2007.

ANTONIO P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms. **Talanta**, v. 64, p. 484-490, 2004.

ANTÔNIO, P. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel. São Paulo. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, IQ-USP, 2003.

AROGUZ, A. Z. Kinetic and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 100-105, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE – ABIMCI. **Dados Setoriais**. Disponível em: <http://www.abimci.com.br/dados_setoriais.html>. Acesso em: 23/12/2012.

ASSOCIAÇÃO DOS RESINADORES DO BRASIL – ARESB. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.aresb.com.br/estatisticas/index.htm>>. Acesso em: 15/12/2012.

AVILA-CAMPOS, M.J. **Metais Pesados e seus Efeitos**. Disponível em: <http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm> Acesso em: 24 de Julho de 2007.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1293-1299, 2005.

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. **Anais...** Maringá - PR. V Seminário Ibero Americano de Catálise para a proteção Ambiental. 2000.

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

BONACELLA, P.; MAGOSSI, L. **Poluição das Águas**. 6 ed. São Paulo: Moderna, 1990. 56 p.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. F. **Química geral**. 2 ed. São Paulo: LTC, 1986. 300 p.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305 p.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL DAS ÁGUAS. **A importância da água**. Disponível em: <http://www.brasildasaguas.com.br/brasil_das_aguas/importancia_agua>. Acesso em : julho de 2012.

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.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, n. 27, p. 399-403, 2004.

BURGER, L.M., RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Livraria Nobel S.A., 1991. 154p.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Qualidade da madeira serrada de *Pinus elliottii* Engelm. procedente de florestas resinadas. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 4, p. 577-583, 2012.

CASTILHOS, D. D. et al. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 7, n. 2, p. 121-124, 2001.

CASTILLA M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón**. Granda – Espanha Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 2004.

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

COELHO, T. L., **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 p. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós – Graduação em Química, Florianópolis, 2006.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp.** 2000. 135 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química UNICAMP. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, 2000.

CUSSLER E. L. **Difussion mass transfer in fluid systems**. New York – USA: 2ª ed. Edit. Cambridge University Press, 1997. 580 p.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advantaces in Colloid and Interfaces Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.

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

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.

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

DREW, D. **Processos Interativos Homem-Meio Ambiente**. 4 ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 224 p.

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

EMBRAPA. **Sistemas de Produção: *Pinus elliottii***. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pinus/CultivodoPinus/03_pinus_elliotti.htm>. Acesso em 04 out. 2012.

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.

FARRÉ, M. J. et al. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 58. p.1127-1133. 2005.

FAVERE, 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**, vol.33, n.7, p. 1476-1481, 2010.

FERREIRA, J. M. et al. Equilibrium and kinetic study of Pb^{2+} biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193; 2007.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129-141, 2000.

FLORIANO, E. P. **Subsídios para o planejamento de produção de *Pinus elliottii* Engelm na Serra do Sudeste, Rio Grande do Sul**. 2008. 178 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de PósGraduação em Engenharia Florestal, RS, 2008.

FOELKEL, C. Cultivo e Reflorestamento com os Pinus. PINUSLETTER. 2008a. Disponível em: <http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_01.html> Acesso em 6 out. 2012.

FOELKEL, C. Os Pinus no Brasil: *Pinus palustris*. PINULETTER. 2008b. Disponível em: <http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_12.html> Acesso em 26 out. 2012.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

FREITAS, P. A. de M. **Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH**”. 2007. 172 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. **Environmental Science Technology**, v. 24, n. 9, p. 1372 – 1378, 1990.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. **Surface area determination**. London: Butterworth, 2 ed., p. 135 - 47, 1970.

GONÇALVES Jr., A. C. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. 2003. 102 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GONÇALVES Jr., A. C. Remoção de agrotóxicos de águas contaminadas por meio de adsorção em sementes de Moringa oleifera. 2010. 166 p. Pós-doutorado em Ciências Ambientais, Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2010.

GONÇALVES Jr., A. C.; LUCHESE, E. B. di; LENZI, E. Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the latossolo vermelho escuro, treated with commercial fertilizers. **Química Nova**, vol.23, n. 2, p. 173-177, 2000.

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

GONÇALVES Jr., A.C. et al. Aplicabilidade da casca de pinus (*Pinus elliottii*) para adsorção de metais pesados tóxicos de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 34, n. 1, p. 79-87, 2012.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de Cádmio, Chumbo e Crômio, em soja cultivada em argilossolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agrária**, v.3, n.1-2, p.19-23, 2002.

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.

GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília: IPHAN/MONUMENTA, 2006. 246p.

GRASSI, M. T. **As águas do planeta Terra**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial, 2001. 40 p.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed. London: Academic Press, 1982. 74 p.

GUIMARÃES, R.Z.; GONÇALVES, M.L.; MEDEIROS, S.W. A silvicultura e os recursos hídricos superficiais. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 393-406, out.-dez., 2009.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62–69, 2009.

HAN, R. 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, 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. 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.

IDRIS, A.; SAED, K. Possible utilization of silica gel sludge for the removal of phenol from aqueous solutions: laboratory studies. **The Environmentalist**, v. 23, p. 329–334, 2003.

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

JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C. Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions. **Journal of environmental Science and Health**, v. 31, n. 2, p. 325-338, 1996.

KALAVATHY, 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, p. 188-199, 2010.

KANITIZ JÚNIOR, O. et al. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 643-650, 2009.

KLOCK, U. et al. **Manual didático – química da madeira**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 85p.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2010.

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

LIBÂNIO, M.; MURTHA, N. A.; HELLER, L. A filtração lenta em areia como alternativa tecnológica para o tratamento de águas de abastecimento no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., Foz do Iguaçu, 1997. **Anais...** Foz do Iguaçu, 1997. CD-ROM.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229–242, 2008.

MAEDA, S. et al. Caracterização de substratos para produção de mudas de espécies florestais elaborados a partir de resíduos orgânicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, n. 57, p. 97-104, jan./jun., 2007.

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

MATA, Y. N. et al. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 316-323, 2008.

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

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7th Edition. Chemical Engineering Series. Mac Graw – Hill's Science, 2005, p. 836-841.

McKAY, G. Design Models for adsorption systems in wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 31, n. 1, p. 717-731, 1981

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

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado). Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

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

MOHN, W. W.; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T. Biochemistry and ecology of resin acid biodegradation in pulp and paper mill effluent treatment systems. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 273-280, 1999.

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

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

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-91, 2004.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, p. 19-207, 2001.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77-79, 1998.

NEBEL, B.J.; WRIGHT, R.T. **Environmental Science**. 7 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000. 681 p.

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

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.

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

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução. 2000. 152 f. Tese (Doutorado). Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações – IPEN/USP. São Paulo, 2000.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, n.1-3, p. 211- 224, 2003.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 276, 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.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p.158 – 163, 2005.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PERUZZO, L. C. ; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química: A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável, 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SBEQ, 2004.

POVINELLI, M., CHARLES, D. F. Diatom metrics for monitoring eutrophication in rivers of the United States. **Ecological Indicators**, n. 7, p. 48-70, 2007.

PROTÁSIO, T. P. et al. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 273-283, 2011.

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

RAMACHANDRA, T. V.; KIRAN, R.; AHALYA, N. **Status, Conservation and Management of Wetlands**. Índia: Allied Publishers (P) Ltd, 2002. 126 p.

RASHED, M. N.; SOLTAN, M. E. Animal hair as biological indicator of heavy metal pollution in urban and rural areas. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 110, p. 41-53, 2005.

REBOUÇAS, A.; BRAGA, B.; GALÍZIA TUNDISI J. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3 ed. São Paulo: Instituto de Estudos Avançados, USP, 2006. 255 p.

REMADE. Congresso destaca a importância do Pinus. **Revista da Madeira**, Curitiba, v.16, n.100, 2006.

RODELLA, C. B., **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V2O5 suportados por TiO²**. 2001. 134 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

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.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n.1, p. 25-31, 2005.

SAEED, M. M.; AHMED, M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, p. 289-297, 2004.

SAG, Y.; AKEAEL, B.; KUTSAL, T. Ternery 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. **Recursos Hídricos**. v. 37, 2003, p. 4231.

SARI, A. et al. Biosorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 37, p. 151-158, 2007.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. XIX Prêmio Jovem Cientista 2003 – Água: Fonte de Vida. 2003. 16 p.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, n. 1-4, p. 37-45. 2003.

SHIMIZU, J. Y. Pinus na silvicultura brasileira. **Revista da Madeira**. Ed. 83. 2004. <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=593&subject=Esp%E9cies&title=P%EDnus%20na%20silvicultura%20brasileira>. Acesso em 12 out. 2012.

SHIMIZU, J. Y.; SPIR, I. H. Z. Seleção de *Pinus elliottii* pelo valor genético pela alta produção de resina. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 38, p- 103-117, 1999.

SING, K. S. W. et al. Reporting phisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination os surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA – SBS. **Fatos e números do Brasil florestal**. São Paulo, 2008. 106p.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

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

SUN, G.; SUN, X., Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p. 808–812, 1997.

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.

TATY-COSTODES, V. C. et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, n. 1-3, p. 121-142, 2003.

TAVARES, C.; TAVARES, C. R. G. Isotermas de adsorção de Cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. In: IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO – EBA. 2003. **Anais...** Rio de Janeiro – RJ, p. 24-31, 2003.

TEIXEIRA, L. C. Resíduos florestais: tecnologias disponíveis e suas tendências de uso. In: SEMINARIO DE PRODUTOS SÓLIDOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO, 2003. Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa. UFV. p. 191 – 203. 2003.

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.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. **Efeitos do cádmio**. Ambiente Brasil – Portal Ambiental. Disponível em <www.ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/pilhas_e_baterias/efeitos_do_cadmio.html> Acesso em: 15 mai. 2012.

TONELLO, C. K. et al. Precipitação efetiva em plantios de Pinus. **Revista da Madeira**. Ed. 83. Agosto de 2004. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=606&subject=Ecosistema&title=Precipita%20efetiva%20em%20plantios%20de%20Pinus> Acesso em 22 out. 2012.

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

TSENG, H. H., WEY, M. Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physicochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts. **Chemosphere**, v. 62, p. 756–766, 2006.

TÜZEN, M. Determination of heavy metals in fish Samples of the MidDAME Lakee Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 119-123, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Cadmium Compounds**. Disponível em: <www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html>. Acesso em: maio de 2012.

VALDMAN, E. et al. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. **Process Biochemistry**, v. 36, n.8-9, p. 869-873, 2001.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corante de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VERSIANI, L. C. F. **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleifera***. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* **Dyes Pigmentation**, v. 76, p.726–732, 2008.

VITAL, B. R. Propriedades da madeira de *Pinus elliottii*. **Revista da Madeira**. Ed. 86. Agosto de 2004. <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=677&subject=Pinus%20Elliotti&title=Propriedades%20da%20madeira%20de%20Pinus%20elliottii> Acesso em 12 out. 2012.

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.

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.

XIAO, J. X. et al. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1032-1038, 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, T. C.; ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research Divisions**, v. 23, p. 168 – 172, 1984.

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.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1991. 647p.

CAPÍTULO II – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA CASCA DE *Pinus elliottii* COMO BIORSORVENTE

RESUMO

O presente trabalho propõe a utilização da casca de *Pinus elliottii*, um resíduo do beneficiamento da madeira, como biossorvente na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de soluções fortificadas, como alternativa aos métodos convencionais de tratamento, como a precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação e filtração. Assim, após a caracterização do biossorvente por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) 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 pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A caracterização do biossorvente por meio da técnica de MEV mostrou uma superfície irregular e heterogênea, importantes características de adsorção. A partir da FT-IR foi possível identificar grupos funcionais comuns a estrutura da lignina, celulose e hemicelulose, os quais favorecem o processo de adsorção. O pH_{PCZ} obtido foi de 3,5. Os testes de massa demonstraram que 8 g L^{-1} do biossorvente são suficientes para uma remoção eficiente dos íons metálicos em solução. A partir dos testes de pH, as condições ideais obtidas foram: 7,0 para Cd e, 5,0 para Pb e Cr. Os tempos de equilíbrio para o processo adsorptivo foram 40, 20 e 80 min, para Cd, Pb e Cr, respectivamente. Com a aplicação dos modelos cinéticos sugere-se que o principal passo limitante para a adsorção destes íons metálicos pode ser a quimiossorção. Assim, conclui-se que a utilização da casca de *Pinus elliottii* como biossorvente mostrou-se uma alternativa promissora para descontaminação de corpos hídricos contaminados pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Palavras-chave: resíduo florestal, contaminação, adsorção, modelos cinéticos.

ABSTRACT

This paper proposes the use of the bark of *Pinus elliottii*, a residue from wood processing, as biosorbent in the removal of metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} from fortified solutions, as an alternative to conventional methods of treatment, such as precipitation, ion exchange, electrochemical treatment, flocculation and filtration. So after biosorbent characterization through scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and point of zero charge (pH_{PZC}), adsorption tests were performed aiming to determine the optimal conditions of pH, adsorbent mass and contact time for adsorption. The adsorption kinetics was evaluated by the models of pseudofirst order, pseudosecond order, Elovich and intraparticle diffusion. The characterization of the biosorbent by SEM showed an irregular and heterogeneous surface, an important adsorption characteristics. From the FT-IR was identified compounds as lignin, cellulose and hemicellulose, which favor the adsorption process. The pH_{PZC} obtained was 3,5. The tests showed that mass 8 g L^{-1} of the biosorbent is sufficient for efficient removal of metal ions in solution. From the tests of pH, optimal conditions were obtained: 7,0 for Cd^{2+} and Pb^{2+} and 5,0 for Cr^{3+} . The equilibrium time for adsorptive process were 40, 20 and 80 min, for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} , respectively. With the application of kinetic models suggest that the main limiting step for adsorption of metal ions may be the chemisorption. Thus, it is concluded that the use of *Pinus elliottii* as biosorbent proved to be a promising alternative for decontamination of water bodies contaminated by metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} .

Keywords: forest residue, contamination, adsorption, kinetic models.

1 INTRODUÇÃO

Em virtude da redução da matéria-prima destinada à indústria madeireira, principalmente nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, programas de reflorestamento têm sido implantados para suprir as necessidades de consumo e abastecimento deste setor. Neste cenário, as espécies pertencentes ao gênero *Pinus* têm sido amplamente utilizadas (MACHADO et al., 2002).

Dados da Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas estimam que a área ocupada por plantios de pinus totalizou 1,6 milhões de ha em 2011 (ABRAF, 2012). Dentre as espécies deste gênero, o *Pinus elliottii* é uma das espécies mais utilizadas em plantios comerciais, sendo amplamente utilizada na produção de madeira para móveis, construção civil e na produção de resina, utilizada em indústrias químicas (FLORIANO et al., 2009). No entanto, como qualquer atividade que cubra uma extensa área e apresente diferentes setores de beneficiamento da matéria-prima, a agroindústria madeireira traz consigo diversos impactos ambientais (GUIMARÃES et al., 2008).

Os resíduos gerados a partir da obtenção e processamento da madeira, tais como a casca das árvores de pinus, correspondentes à cerca de 25% do volume do tronco, geralmente apresentam alto teor de matéria orgânica e podem conter compostos prejudiciais ao ambiente, como compostos fenólicos, necessitando de medidas adequadas para a sua disposição (MAEDA et al., 2007). Estes resíduos, em aterros irregulares e se decompondo em elevadas quantidades, podem liberar estes compostos na solução do solo e em corpos hídricos, poluindo e interferindo negativamente no desenvolvimento de organismos vivos nestes locais. Não obstante, a queima destes resíduos a céu aberto também polui a atmosfera, liberando CO₂ e material particulado na mesma (BUDZIAK et al., 2004).

Apesar de existirem diversas formas de aproveitamento destes resíduos, como a queima em caldeiras para produção de energia, utilização como substrato para produção de mudas florestais e mais recentemente, para a fabricação de placas como a madeira de fibra (MDF) (PROTÁSIO et al., 2011), uma boa parte continua sem aproveitamento, tornando-se necessários mais estudos que visem a minimização desse impasse ambiental.

Uma das opções para o aproveitamento da casca de *pinus* e de outras coníferas é submetê-las a um tratamento de combustão incompleta, obtendo o carvão ativado. Esse material é amplamente utilizado em indústrias como biossorvente em processos de adsorção e remoção de íons metálicos de efluentes contaminados (IDRIS e SAED, 2003). Esse processo é tido como uma alternativa aos métodos convencionais de tratamento de corpos hídricos

contaminados, muitas vezes limitados por serem inviáveis técnica ou economicamente, tornando-se difícil a sua aplicação (FERREIRA et al., 2007).

Para Gonçalves Jr. et al (2009) e Gonçalves Jr. et al (2012), o uso de biomassas naturais como adsorventes apresenta vantagens devido a sua alta capacidade de acumular contaminantes, suportar vários ciclos de sorção e dessorção e, além disso, por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, são considerados materiais de baixo custo. Não obstante, mesmo não recebendo algum tratamento químico prévio, a casca de pinus pode apresentar uma alta capacidade de adsorção, característica importante na busca por materiais adsorventes alternativos e sustentáveis utilizados na adsorção e remoção de metais pesados de corpos hídricos contaminados.

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente resultantes, principalmente, de atividades industriais e agrícolas, a contaminação com metais pesados, em especial cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e cromo (Cr^{3+}), é uma das formas que têm trazido maior preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle da poluição (AGUIAR e NOVAES, 2002).

No entanto, apesar da aplicação contínua e crescente da adsorção na remoção de contaminantes em solução, alguns fatores devem ser observados e otimizados para que possam ser atingidas as melhores condições no tratamento, como o pH da solução, quantidade de adsorvente, natureza do adsorvato, concentração da espécie de interesse, temperatura do sistema e tempo de contato (XIAO, 2005).

Com isso, este trabalho teve como objetivos caracterizar física e químicamente um possível bioadsorvente sustentável proveniente da casca de *Pinus elliottii*, um resíduo gerado nas atividades da indústria florestal e avaliar a cinética de adsorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr de soluções fortificadas por este material, complementando assim as etapas finais da cadeia produtiva desta espécie.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e caracterização do bioadsorvente

Para o preparo do bioadsorvente utilizou-se a casca externa de árvores da espécie *Pinus elliottii*, obtidas em uma área de reflorestamento no município de Chapecó – SC. As cascas foram retiradas de três posições no tronco, base, meio e topo, representando integralmente o mesmo.

Após coleta, o material foi seco em estufa a 65 ± 2 °C durante 48h, homogeneizado e triturado, em moinho de facas tipo Willey com granulometria média de 0,2 mm. Em seguida, o material foi peneirado em peneiras de 35 e 120 mesh, selecionando-se as partículas que ficaram retidas entre as peneiras.

Visando determinar os teores dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} no bioissorvente antes dos testes de adsorção, realizou-se a digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) seguida da determinação destes metais em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999).

Para avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com os íons metálicos em estudo, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IV). Para isso, foi utilizado 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 morfologia da superfície do bioissorvente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tanto, utilizou-se um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV, no qual as amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra e, posteriormente, metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

Por fim, determinou-se o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do bioissorvente. Para isso, 50 mg do bioissorvente foram adicionados em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) com concentrações de 0,05 e 0,5 mol L^{-1} em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, ajustados e tamponados com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos com concentrações de 0,1 mol L^{-1} . Após 24 h de agitação em banho-maria termostaticado (tipo Dubnoff) a 200 rpm, os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, sendo que para cada concentração de KCl, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao pH_{PCZ} (MIMURA et al., 2010).

2.2 Preparo das soluções fortificadas

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd, Pb e Cr, foram preparadas a partir de sais de cloreto de cádmio (CdCl_2 VETEC P. A. 99%), acetato de chumbo ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ VETEC P. A. 99%) e cloreto de cromo (CrCl_3 VETEC P. A. VETEC 98%), respectivamente, utilizando-se para isso, água destilada e deionizada.

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

A fim de se determinar as condições ideais para o processo de adsorção, foram realizados testes nos quais a temperatura, o tempo e a velocidade de agitação foram mantidos constantes, variando-se apenas a massa do bioissorvente utilizada e o pH das soluções fortificadas. Assim, as massas utilizadas foram: 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 mg; e as soluções fortificadas com os metais, ajustadas em três condições de pH: 5,0, 6,0 e 7,0, utilizando-se para isso, soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados, juntamente com cada massa do bioissorvente, 50 mL das soluções monoelementares de Cd, Pb e Cr com concentração de 10 mg L^{-1} . Após 90 min de agitação a 200 rpm e 25°C , alíquotas de 10 mL foram retiradas desta solução e centrifugadas a 3000 rpm (629,77 g) durante 5 min, sendo realizada a determinação dos teores dos metais na solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999).

A porcentagem de remoção do íon metálico foi calculada conforme a Equação 1:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_{\text{eq}}}{C_0} \times 100 \right) \quad (1)$$

na qual, %R é a porcentagem de remoção do metal da solução por meio da casca de pinus, C_{eq} é a concentração final do metal em solução (mg L^{-1}) e C_0 a é a concentração inicial do metal em solução (mg L^{-1}).

2.4 Estudos de adsorção em função do tempo de contato

A fim de se determinar o tempo ideal para que ocorra o equilíbrio entre o adsorvente e o metal no processo de adsorção e conhecer os mecanismos que controlam este processo, foram realizados testes de adsorção em função do tempo de contato.

Para isso, foram utilizadas as condições ideais encontradas anteriormente nos testes de massa e pH. Portanto, 400 mg do adsorvente foram adicionados em erlenmeyers contendo 50 mL das soluções fortificadas com os metais em concentração de 10 mg L^{-1} nas seguintes condições de pH: 7,0 para Cd e 5,0 para Pb e Cr. Os intervalos de tempo foram de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min, onde em cada tempo uma alíquota de 10 mL foi retirada e centrifugada a 3000 rpm ($629,77 \text{ g}$) durante 5 min. Seguidamente realizou-se a determinação da concentração dos metais por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A quantidade dos metais adsorvida no equilíbrio foi determinada a partir da Equação 2:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (2)$$

em que, Q_{eq} é a quantidade de íons metálicos 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_f é a concentração final do metal em solução (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente utilizada (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioadsorvente

Na determinação da concentração dos íons metálicos Cd, Pb e Cr presentes no bioadsorvente antes da instalação do experimento, os mesmos encontraram-se abaixo do limite de quantificação ($0,005$, $0,01$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, para Cd, Pb e Cr, respectivamente).

Na superfície do adsorvente existem diferentes tipos de forças de atração responsáveis pela adsorção. Quando da ocorrência de ligações químicas e compartilhamento de elétrons entre as moléculas adsorventes e o adsorvato, ou seja, quimiossorção, é de suma importância conhecer os principais grupos funcionais responsáveis por este processo. Com isso, a técnica de FT-IR é uma importante ferramenta para identificar os grupos envolvidos no processo de

adsorção dos íons metálicos na superfície do adsorvente (BHATTI et al., 2010), contribuindo também para a compreensão do comportamento ou do mecanismo de remoção dos íons adsorvidos na mesma (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). A Figura 1 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o bioissorvente proveniente das cascas de *Pinus elliottii*.

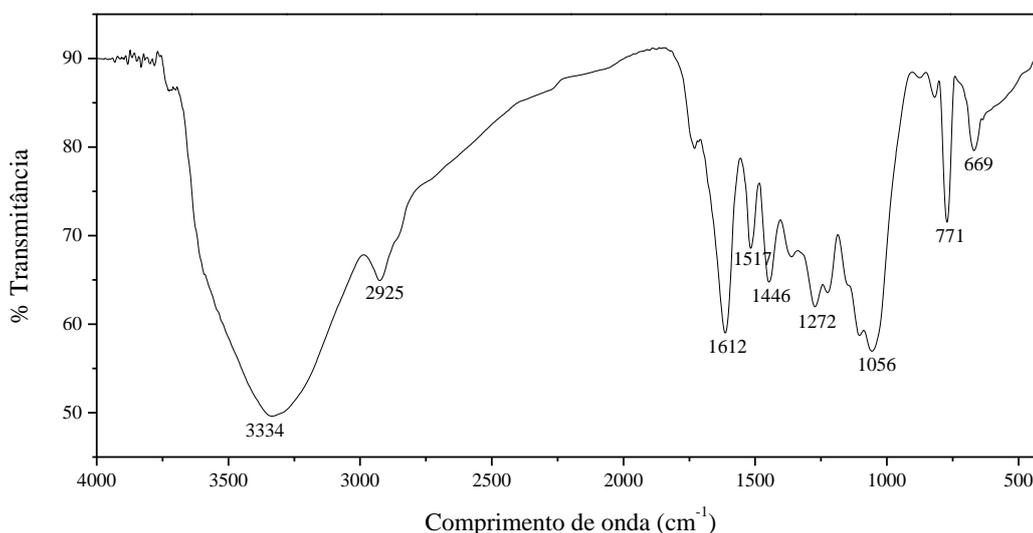


Figura 1: Espectros na região do infravermelho para a casca de *Pinus elliottii*.

Como pode ser observado na Figura 1, a análise de IV apresentou um grande número de bandas de absorção, demonstrando assim uma natureza complexa do bioissorvente. Os principais bandas de absorção observados são: 3334, 2925, 1612, 1517, 1446, 1272, 1056, 771 e 669 cm^{-1} . A banda larga e forte em 3334 cm^{-1} pode ser atribuída aos alongamentos vibracionais de ligações de O-H de aminas primárias/secundárias e amidas, e ligações O-H em grupos hidroxila presentes em celulose, lignina, e água adsorvida na superfície do adsorvente (TARLEY e ARRUDA, 2004; STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A banda em 2925 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007; IQBAL et al., 2009). A presença das bandas em 1612, 1571 e 1446 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional de ligações C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, a banda em 1612 cm^{-1} pode representar as vibrações das ligações de C = C ou C = N na região aromática. As bandas em 1517 e 1446 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento da ligação C = C de estruturas aromáticas (PAVAN et al., 2008; SAIN e PANTHAPULAKKAL, 2006). As bandas em 1272 e 1056 cm^{-1} podem estar associados ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010), sendo que o último sugere também a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO et al., 2008). Bandas com comprimentos de onda

menores que 800 cm^{-1} podem ser atribuídos ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010). A banda em 669 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento vibracional da ligação C-N (SALEM e AWWAD, 2011).

A correlação entre o teor de lignina de diversas lignoceluloses e sua capacidade de remover íons metálicos em soluções aquosas vem sendo bastante estudada (BASSO et al., 2002). Laszlo e Dintzis (1994) afirmam que lignoceluloses possuem a capacidade de permuta de íons e características gerais de adsorção, derivadas a partir de seus polímeros constitutivos e estrutura. Estes polímeros incluem celulose, hemicelulose, pectina, lignina e proteínas, os quais possuem características de sorção para uma vasta gama de solutos e cátions metálicos. Segundo Pagnanelli et al. (2003), estas estruturas interagem com os íons metálicos por coordenação formando complexos com os mesmos em solução.

Na Figura 2 estão apresentadas as imagens obtidas por meio da técnica de MEV do bioadsorvente, com ampliação de 200, 800 e 20000 vezes. A superfície do adsorvente mostra-se bastante irregular e com grandes e significativos espaços vazios. Nas imagens mais ampliadas (Figura 2b e 2c) é possível identificar a estrutura em forma de lascas, apresentando em toda a superfície do material, fissuras e poros. Essa estrutura irregular e heterogênea proporciona ao bioadsorvente, boas características adsorptivas. Assim, estas características possibilitam afirmar que adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas presentes em águas contaminadas.

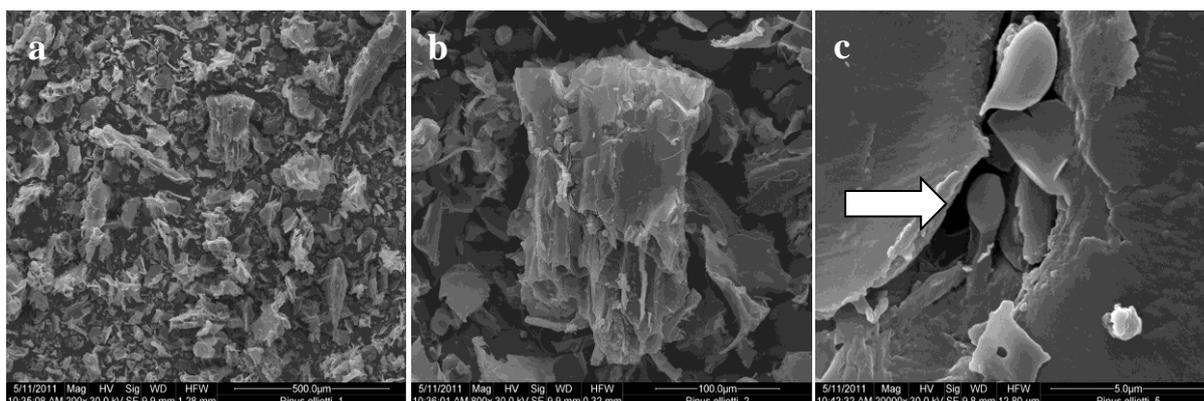


Figura 2: Imagem por microscopia eletrônica de varredura do bioadsorvente em ampliação de 200 (a), 800 (b) e 20000 (c) vezes.

Os valores para determinação do pH_{PCZ} da superfície do bioadsorvente proveniente da casca de pinus, em ambas as concentrações de KCl ($0,05$ e $0,5\text{ mg L}^{-1}$), estão apresentados na Figura 3, onde o valor encontrado do pH_{PCZ} foi de 3,5.

Em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} da superfície do biossorvente, a superfície do mesmo está carregada positivamente, devido à protonação. Este efeito é mais pronunciado em baixos valores de pH, devido à presença de elevada concentração de íons H^+ em solução. Esse fato resulta em uma adsorção menos favorável de cátions, devido a repulsão electrostática entre ambas as superfícies positivamente carregadas do adsorvente e do metal (YAO et al., 2010). O valor do pH_{PCZ} é o ponto em que os grupos funcionais da superfície do adsorvente não contribuem para o pH da solução. Acima deste valor de pH, a carga da superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada, fazendo com que os cátions ocupem os sítios de adsorção com maior interação (MARCILLA et al., 2009), portanto, de acordo com Tagliaferro et al. (2011), a adsorção de cátions, como o Cd^{2+} , o Pb^{2+} e o Cr^{3+} , é favorecida em pH's de valores mais altos que o pH_{PCZ} .

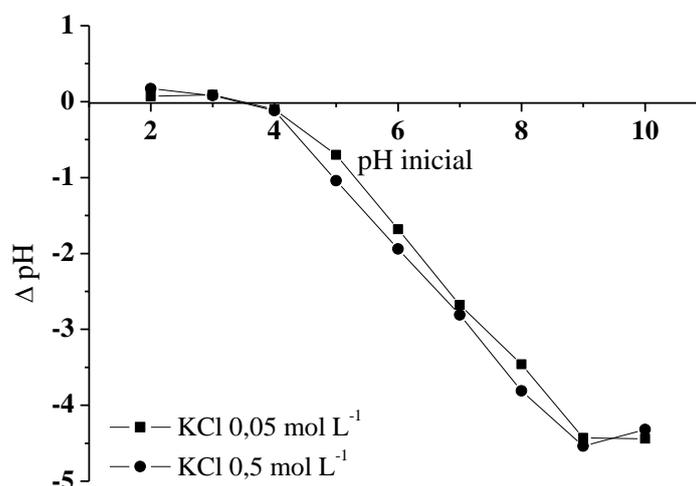


Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o *Pinus elliottii*.

3.2 Estudos em função da massa do biossorvente e do pH das soluções

A partir dos resultados obtidos nos estudos em função da massa de adsorvente e do pH da solução foi possível calcular os valores de porcentagem de remoção (%R) de Cd, Pb e Cr por meio da utilização da casca de pinus. Estes valores estão representados na Figura 4.

Em todos os casos (Cd, Pb e Cr), optou-se pela utilização de 400 mg de biossorvente (8 g de adsorvente L^{-1}) visto que para quantidades maiores de material, a %R dos metais se mostrou pouco variável, tendendo a uma constante. Além disso, na busca por métodos e materiais alternativos e sustentáveis visando a descontaminação de corpos hídricos,

preconiza-se o melhor aproveitamento possível destes materiais, buscando os melhores valores de remoção com quantidades mínimas de biossorvente possíveis.

O leve aumento da capacidade de remoção dos metais em solução com o incremento da massa de adsorvente pode ser atribuído ao aumento na área superficial do material utilizado e conseqüentemente no número de sítios ativos disponíveis (OFOMAJA, 2010; VAGHETTI et al., 2009). No entanto, a utilização de quantidades muito elevadas de biossorvente pode não ocasionar o aumento na capacidade de adsorção e remoção de íons da solução, mas manter-se estável e até mesmo diminuir essa capacidade, devido à redução na área superficial total do mesmo em função da formação de agregados do biossorvente durante o processo (KUMAR e PORKODI, 2007; HO e OFOMAJA, 2006). Com a formação de agregados do biossorvente, muitos sítios ativos permaneçam vazios, pois se encontram no interior destas estruturas e, desta forma, não entram em contato com os íons metálicos em solução, diminuindo assim a capacidade de adsorção do material (MONTANHER et al., 2005).

Como pode ser observado na Figura 4a, para o Cd, a %R foi maior em condição de pH 7,0, apresentando valor médio de 97,03% de remoção, sendo dessa forma, o pH escolhido para os testes posteriores. Observou-se também que à medida em que o pH das soluções aumentou, a eficiência de remoção de Cd também aumentou. De acordo com Blázquez et al. (2005), com aumento do pH da solução, ocorre a diminuição da presença de íons H_3O^+ na mesma, os quais competem diretamente com o Cd pelo sítios de adsorção livres. Resultados semelhantes foram obtidos por Gonçalves Jr. et al. (2012), na qual a %R de Cd pela casca de Pinus foi maior em condição de pH 7,0. Conforme o autor, a dependência da captura de íons, pelo adsorvente em função do pH, pode ser justificada pela associação e dissociação de alguns grupos funcionais presentes na estrutura do material, como as carboxilas.

Para o Pb, em todas as condições de pH estudadas, obteve-se uma %R média de 100% (Figura 4b). No entanto, para os estudos posteriores, optou-se pelo pH 5,0, visto que em valores de pH superiores a este, o Pb pode precipitar ou se complexar em outras formas, influenciando no processo adsorativo. Em diferentes condições de pH, o Pb pode se apresentar de diferentes formas. Em soluções aquosas com $pH < 6$, os íons de Pb podem se apresentar como Pb^{2+} e/ou $Pb(OH)^+$, ao passo que a formação de produtos de hidrólise do Pb^{2+} ocorre em condições de $pH > 6,0$, o que pode levar à sua polimerização (REDDY et al., 2010).

A maior adsorção do íon metálico Pb^{2+} pode ser em decorrência do menor raio iônico (4,01 nm) e da maior eletronegatividade (1,85) em relação aos demais íons metálicos em estudo, características que conferem maior afinidade do biossorvente com este íon metálico e,

consequentemente, favorecendo o processo de adsorção (MIMURA et al., 2010; SRIVASTAVA et al., 2008).

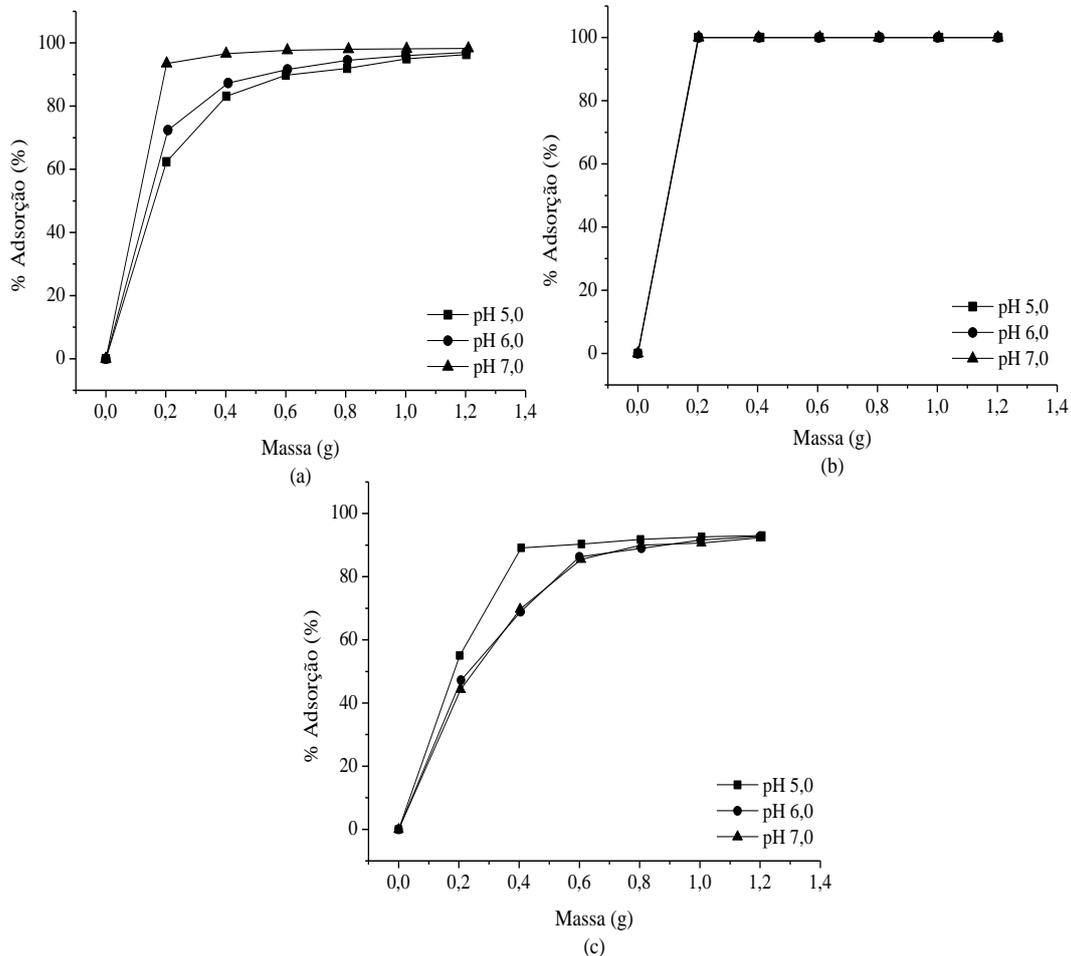


Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na adsorção dos metais Cd, Pb e Cr.

Para o Cr (Figura 4c), obteve-se uma %R média de 85,32% em condição de pH 5,0, sendo esta superior às demais condições e, por isso, utilizada nos testes posteriores. De acordo com Mallick et al. (2006), a retenção do Cr na superfície do biossorvente não é favorável em valores de pH maiores que 6,0 devido a complexação dos ânions (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e OH^-) a serem adsorvidos, visto que na superfície do adsorvente predominam OH^- . Além disso, dependendo das condições de pH e da espécie metálica na solução, o Cr pode reagir com a celulose, hemicelulose ou lignina.

3.3 Influência do tempo de contato

Os resultados da quantidade de metal adsorvida por unidade de massa do bioissorvente (Q_{eq}) em função do tempo, nas condições ideais de massa e pH obtidas nos testes anteriores, podem ser observados na Figura 5. A partir destes dados foram determinados os tempos de equilíbrio para o processo de adsorção dos metais Cd, Pb e Cr pela casca de pinus, sendo estes de 20, 40 e 80 min, respectivamente, os quais foram tempos utilizados para os testes de adsorção subsequentes. Diversos trabalhos têm apresentado resultados semelhantes aos obtidos, com tempos ideais de contato entre 20 e 180 min (WITEK-KROWIAK et al., 2011; GUO et al., 2007; ARGUN e DURSUN, 2008; SCIBAN et al., 2007).

De acordo com Witek-Krowiak et al. (2011), cinéticas típicas de adsorção exibem uma rápida remoção inicial dos metais em solução seguidas por um processo mais lento. Esse fato pôde ser observado na Figura 5, na qual uma maior taxa de adsorção ocorre nos minutos iniciais e, após isso, passa a se estabilizar gradualmente. A maioria dos sítios ativos do adsorvente encontram-se inicialmente disponíveis e, à medida em que estes são ocupados, as moléculas presentes em solução são mais dificilmente adsorvidas, devido às forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no sólido e aquelas remanescentes na solução (IBRAHIM et al., 2010).

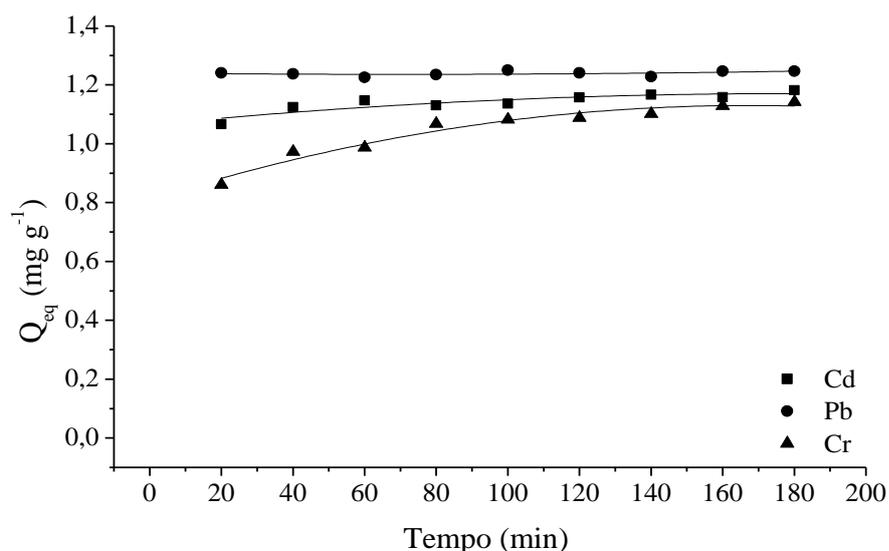


Figura 5: Quantidade adsorvida dos metais pesados Cd, Pb e Cr por unidade de massa de casca de *Pinus elliottii* em função do tempo de contato.

A cinética de adsorção é uma das características mais importantes e responsáveis pela eficiência deste processo e, para melhor compreendê-la, foram aplicados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

3.4 Cinética de adsorção

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

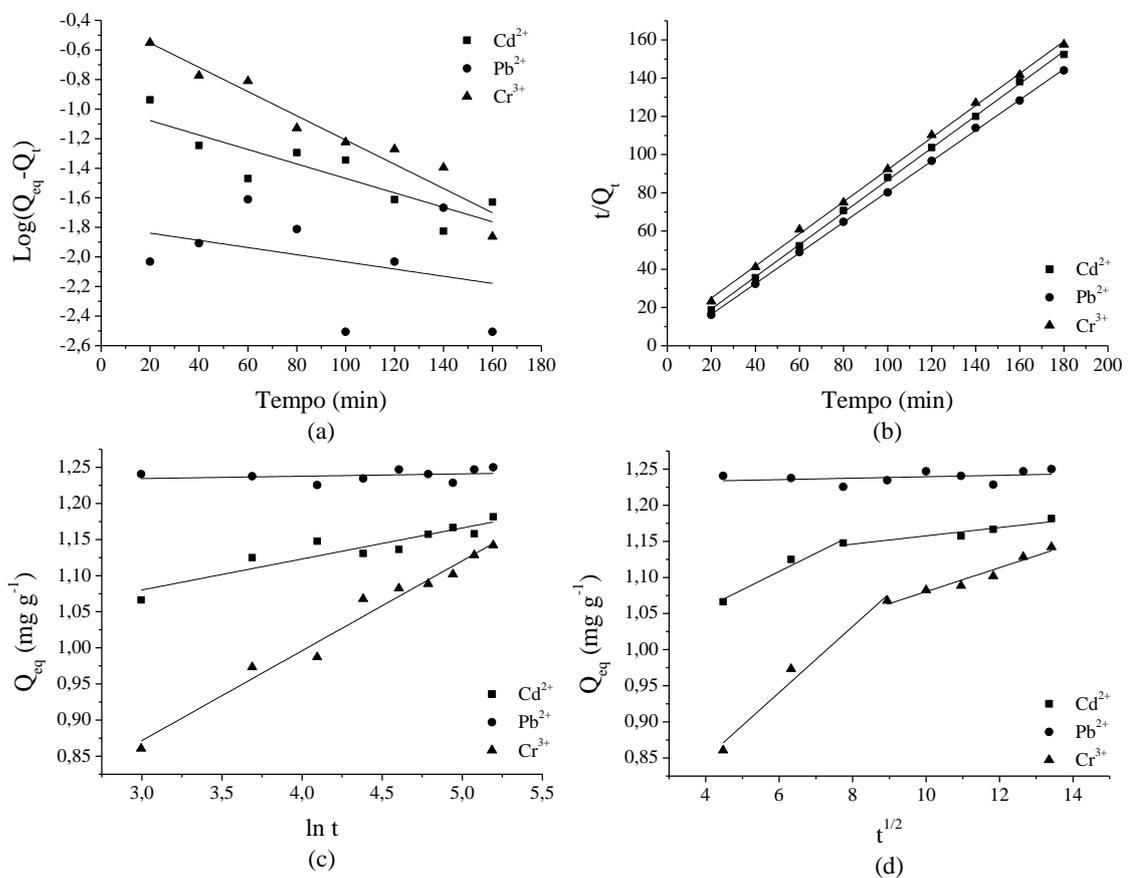


Figura 6: Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em casca de *Pinus elliottii*.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores dos parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para os íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em casca de *Pinus elliottii*

<i>Pseudoprimeira ordem</i>	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
K_1 (min^{-1})	-0,011	-0,006	0,001
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,105	0,016	1,229
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	1,1816	1,250	0,002
R^2	0,715	0,121	0,930
<i>Pseudosegunda ordem</i>			
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,294	1,337	0,086
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	1,188	1,248	1,191
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	1,1816	1,250	1,1422
R^2	0,999	1,000	0,999
<i>Difusão intrapartícula</i>			
$K_{\text{id}1}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0,025	0,001	0,046
C_{i1} (mg g^{-1})	0,957	1,229	0,667
R^2_1	0,941	0,002	0,956
$K_{\text{id}2}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0,006	-	0,016
C_{i2} (mg g^{-1})	1,100	-	0,914
R^2_2	0,845	-	0,935
<i>Elovich</i>			
A	0,951	1,225	0,498
B	0,043	0,003	0,124
R^2	0,838	0,077	0,971

Os valores de R^2 (Tabela 1) demonstram que os modelos que melhor explicam a cinética de adsorção do Cd^{2+} são o de pseudosegunda ordem ($R^2= 0,999$) e difusão intrapartícula ($R^2_1= 0,941$ e $R^2_2= 0,845$). Para o caso do Pb^{2+} (Tabela 1), apenas o modelo cinético de pseudosegunda ordem se ajustou satisfatoriamente ($R^2= 1,000$), sendo os demais modelos não satisfatórios, pois apresentaram valores extremamente baixos de R^2 . Já para o Cr^{3+} (Tabela 1), observa-se que para todos os modelos cinéticos aplicados o ajuste linear se mostrou satisfatório ($R^2 > 0,9$).

Corroborando com estes resultados, a Q_{eq} calculada (cal.) para a pseudosegunda ordem, para todos os casos, está muito próximo à Q_{eq} experimental (exp.), diferentemente da pseudoprimeira ordem, que além de não se ajustar de maneira satisfatória (Cd^{2+} e Pb^{2+}),

apresentou um valor de Q_{eq} (cal.) muito inferior à Q_{eq} (exp.) (Tabela 1). Para o Cr^{3+} (Tabela 1), apesar do ajuste satisfatório para o modelo de pseudoprimera ordem ($R^2 = 0,930$), apresentou um valor de Q_{eq} (cal.) aquém da Q_{eq} (exp.), indicando assim o não ajuste por este modelo.

O melhor ajuste pelo modelo de pseudosegunda ordem, é um indicativo de que o passo limitante do processo seja a quimiossorção, onde há a ocorrência de ligações químicas envolvendo forças de valência e o compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (OLIVEIRA et al., 2008; FENG et al., 2011; HO e McKAY, 1998; HO e McKAY, 2000).

Para os íons metálicos Cd^{2+} e Cr^{3+} (Figura 6d e Tabela 1), pode-se sugerir que a difusão intrapartícula não é o único modelo que comanda o processo de adsorção, uma vez que o gráfico não resultou em uma reta (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009). Neste modelo observa-se uma reta menor com maior velocidade de difusão ($K_{id1} > K_{id2}$) e, em seguida, uma reta maior e de menor velocidade de difusão. A primeira reta é atribuída à difusão inicial do volume do metal sob o biossorvente e a segunda reta corresponde à etapa de difusão intrapartícula do contaminante (FRANCA et al., 2009).

A fase inicial da difusão intrapartícula representa o efeito da camada limítrofe, onde ocorre a transferência do volume externo para a superfície do biossorvente e o Cr é rapidamente adsorvido. A segunda fase corresponde à difusão dos íons metálicos para os sítios mais internos do biossorvente, porém com velocidade de adsorção menor que a primeira fase (KUMAR & PORKODI, 2007). No entanto, como o valor de C_i não foi igual a 0, é provável que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante neste processo, podendo este estar sendo controlado tanto por uma adsorção em superfície quanto pela difusão intrapartícula (VADIVELAN e KUMAR, 2005; GUNDOGDU et al., 2009).

Com relação ao modelo cinético de Elovich, Farooq et al. (2011), afirma que este modelo não se ajusta para a maioria dos testes de adsorção em materiais alternativos e poucos trabalhos se utilizam deste modelo para estudo cinético. No entanto, o modelo cinético de Elovich apresentou um bom ajuste ao processo de adsorção do íon metálico Cr^{3+} , que sugere que a etapa limitante do processo é a difusão das moléculas e revela comportamentos de quimiossorção (LIU e LIU, 2008), corroborando com os modelos cinéticos de pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula.

Nos estudos da adsorção dos metais pesados Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em função do tempo de contato, foi possível observar e sugerir que em todos os casos a cinética de adsorção foi a quimiossorção. De acordo com Melo (2009), durante este processo ocorre uma efetiva troca

de elétrons entre o biossorvente e o adsorvato, fazendo com que este se ligue mais fortemente à superfície do adsorvente por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares). O fato do adsorvato se ligar mais fortemente ao biossorvente é de grande importância, uma vez que em processos de descontaminação de corpos hídricos, espera-se que os contaminantes estejam fortemente aderidos no biossorvente e não retornem para a solução.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização do biossorvente produzido a partir da casca de *Pinus elliottii*, é uma promissora alternativa aos métodos convencionais de tratamento de corpos hídricos contaminados por íons metálicos como Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Além disso, o baixo tempo para o equilíbrio (20 a 80 min.) torna-se um ponto importante quando considerado o tratamento alternativo de efluentes contaminados.

5 REFERÊNCIAS

- ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011**. Brasília. 2012. 150p.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. M. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemist. **Official Methods of Analysis**. 18th ed. Maryland, 2005.
- ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2516–2527, 2008.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.
- BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.
- BASSO, M. C.; CERRELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 15, p. 3580–3585, 2002.
- BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 127–133, 2009.
- BHATTI, H. et al. Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass. **Korean Journal of Chemistry Engineering**, v. 27, n.1, p. 218-227, 2010.
- BLÁZQUEZ, G. et al. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2649-2654, 2005.
- BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. **Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira**. **Química Nova**, n. 27, p. 399-403, 2004.
- 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.
- 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.
- 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.

FERREIRA, J. M. et al. Equilibrium and kinetic study of Pb^{2+} biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193; 2007.

FLORIANO, E.P. et al. Análise econômica da produção de *Pinus elliottii* na Serra do Sudeste, Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 393-406, 2009.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 267-272, 2009.

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

GONÇALVES Jr., A.C. et al. Aplicabilidade da casca de pinus (*Pinus elliottii*) para adsorção de metais pesados tóxicos de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 34, n. 1, p. 79-87, 2012.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

GUIMARÃES, R.Z.; GONÇALVES, M.L.; MEDEIROS, S.W. A silvicultura e os recursos hídricos superficiais. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 393-406, out.-dez., 2009.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62-69, 2009.

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

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

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

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

IDRIS, A.; SAED, K. **Possible utilization of silica gel sludge for the removal of phenol from aqueous solutions: laboratory studies.** **The Environmentalist**, v. 23, p. 329–334, 2003.

IQBAL, M.; SAEED, A.; ZAFAR, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 161–171, 2009.

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.

LASZLO, J. A.; DINTZIS, F. R. Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, n. 4, p. 521–528, 1994.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229–242, 2008.

MACHADO, S.A.; CONCEIÇÃO, M.B.; FIGUEIREDO, D.J. Modelagem do volume individual para diferentes idades regimes de desbaste em plantações de *Pinus oocarpa*. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n. 2, p. 185-197, 2002.

MAEDA, S. et al. Caracterização de substratos para produção de mudas de espécies florestais elaborados a partir de resíduos orgânicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, n. 57, p. 97-104, jan./jun., 2007.

MALLICK, S.; DASH, S. S.; PARIDA, K. M. Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from $\text{NH}_3 - \text{SO}_2$ leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 419 – 425, 2006.

MARCILLA, A. et al. Comments on the Methods of Characterization of Textural Properties of Solids from Gas Adsorption Data. **Adsorption Science & Technology**, v. 27, n.1, p. 69-84, 2009.

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.

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.

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, n. 2-3, p. 207–211, 2005.

OFOMAJA, A. E. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 1491-1499, 2010.

OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous materials**, v. 155, n. 1, p. 507-512, 2008.

PAGNANELLI, F. et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 20, p. 4709–4717, 2003.

PASCOAL NETO, C. et al. ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.4, n. 3, p. 143–151, 1995.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 703-712, 2008.

PROTÁSIO, T.P. et al. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 273-283, out./dez., 2011.

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

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops Products**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 2006.

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

SCIBAN, M. et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 402–409, 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.

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

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.

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, n. 7, p. 987-995, 2004.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, 286, 90-100, 2005.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr (VI) from aqueous solution-Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p. 67–76, 2008.

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.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941 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.

XIAO, J. X. et al. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1032-1038, 2005.

YAO, Z.Y.; QIB, J. H.; WANG, L. H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut Shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 137–143, 2010.

CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd, Pb E Cr EM CASCA DE *Pinus elliottii*

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar a capacidade de adsorção da casca de *Pinus elliottii* e sua aplicabilidade como biossorvente visando a remoção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr de soluções contaminadas. Visando comparar este biossorvente com um adsorvente comercial, foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado. Além disso, foram avaliados a capacidade de dessorção dos materiais e a influência da temperatura no processo de adsorção dos metais em estudo pela casca de pinus. 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-Raduskevich. Os modelos matemáticos que melhor se ajustaram para a adsorção em casca de pinus foram Dubinin-Radushkevich para o Cd, Freundlich para Pb e, Langmuir e Freundlich para o Cr. O incremento na temperatura aumentou eficiência de remoção e, além disso, com os parâmetros termodinâmicos, concluiu-se que o processo de adsorção é controlado pela quimissorção. Os valores de dessorção foram baixos, indicando uma forte interação dos metais com a superfície do adsorvente. Com os estudos comparativos com o carvão ativado foi possível concluir que apesar da casca de *Pinus elliottii* apresentar uma eficiência de adsorção menor que este, a mesma apresentou resultados satisfatórios de adsorção e remoção dos íons metálicos presentes nas soluções fortificadas.

Palavras-chave: poluição hídrica, remediação, adsorvente natural, isotermas.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the adsorption capacity of the bark of *Pinus elliottii* and its applicability as a biosorbent aiming the removal of metallic ions Cd, Pb and Cr from contaminated solutions. In order to compare this biosorbent with a commercial adsorbent, comparative studies with activated charcoal were performed. Furthermore, it was assessed the capacity of desorption of the materials and the influence of temperature on adsorption of metals studied by pine bark. From the results, was obtained the adsorption isotherms of each metal, which were linearized by mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radusckevich. The mathematical models that best fit for the adsorption on pine bark were Dubinin-Radushkevich for Cd, Freundlich for Pb and, Langmuir and Freundlich, for Cr. The increase in temperature increased removal efficiency, and furthermore, with thermodynamic parameters, it was found that the adsorption process is controlled by chemisorption. Desorption values were low, indicating a strong interaction of the metal with the surface of the adsorbent. In comparative studies with activated carbon, it was concluded that the bark of *Pinus elliottii* present a lower adsorption efficiency in relation with the commercial adsorbent, the same presented satisfactory adsorption.

Keywords: water pollution, remediation, natural adsorbent, isotherms.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de base florestal tem por característica, a grande geração de resíduos ao longo de toda a cadeia produtiva (FURTADO et al., 2010). Estes resíduos florestais podem ser caracterizados como aqueles gerados e depositados no ambiente devido às atividades de colheita e processamento da madeira. Este conceito engloba todo o material resultante desta exploração e que permanecem sem utilização definida, dentre os quais, cita-se a casca das espécies florestais (SOUZA et al., 2012). No entanto, diversos estudos vêm sendo realizados em busca de novas formas de aproveitamento destes resíduos, como sua utilização em processos de tratamento de corpos hídricos contaminados por íons metálicos como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr).

A poluição de corpos hídricos por metais pesados é de grande preocupação devido, principalmente, aos riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Em razão da sua persistência na natureza, esses poluentes podem ser dispersos em água, acumulados em plantas e animais e, finalmente, nos seres humanos, por meio da cadeia alimentar ou pelo consumo de água contaminada, causando sérios riscos à saúde (LI et al., 2009). Efluentes contaminados provenientes de indústrias, tais como curtumes, acabamento de metais, galvanização, produção de aço inoxidável, indústrias têxteis, além da aplicação de fertilizantes contaminados na agricultura, são os principais responsáveis pela contaminação de corpos hídricos com metais pesados como o Cd, Pb e Cr (GARCIA-REYES e RANGEL-MENDEZ, 2010).

Desta forma, visando a remediação e descontaminação destes compartimentos ambientais, o processo de adsorção tem se mostrado como um método alternativo de tratamento de corpos hídricos contaminados, sendo muito eficiente para remoção de íons metálicos, onde, durante este processo, ocorre o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface da superfície sólida e da solução adjacente (KANITZ JÚNIOR et al., 2009; SOUSA et al., 2007). De acordo com Gonçalves Jr. et al (2012), subprodutos e resíduos de indústrias agroflorestais, como a casca de pinus, podem ser utilizados como excelentes biossorventes, por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, sendo considerados materiais de baixo custo. Esse material contém vários compostos orgânicos, como a lignina, celulose e hemicelulose, os quais possuem grupos polifenólicos que podem ser úteis para a adsorção de íons metálicos (AKSU et al., 1999).

O processo de adsorção, bem como a aplicabilidade de determinado material adsorvente, pode ser avaliado por meio das isotermas de adsorção, as quais expressam a

relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do bioissorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (SALEHIZADEH e SHOJAOSADATI, 2003). Além disso, para melhor avaliar e compreender este processo, são utilizados diversos modelos matemáticos de adsorção (McCABE et al., 2005), dentre os citam-se o de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Dubinin-Radushkevich (DUBININ-RADUSCHKEVICH, 1947).

Com isso, este trabalho objetivou avaliar a capacidade de adsorção da casca de *Pinus elliottii*, como um bioissorvente alternativo, visando a remoção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr de soluções contaminadas e compará-lo com um produto comercial, o carvão ativado verificando, além disso, a capacidade de dessorção destes materiais e a influência da temperatura no processo adsorptivo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e caracterização do bioissorvente

Para o preparo do bioissorvente utilizou-se a casca externa de árvores da espécie *Pinus elliottii*, obtidas em uma área de reflorestamento no município de Chapecó – SC. As cascas foram retiradas de três posições no tronco, base, meio e topo, representando integralmente o mesmo.

Após coleta, o material foi seco em estufa a 65 ± 2 °C durante 48h, homogeneizado e triturado, em moinho de facas tipo Willey com granulometria média de 0,2 mm. Em seguida, o material foi peneirado em peneiras de 35 e 120 mesh, selecionando-se as partículas que ficaram retidas entre as peneiras.

Visando determinar os teores dos íons metálicos Cd, Pb e Cr no bioissorvente antes dos testes de adsorção, realizou-se a digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) do material, seguido da determinação destes metais em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS) (WELZ e SPERLING, 1999).

Para avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com os íons metálicos em estudo, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). Para isso, foi utilizado um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FT-IR- 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 morfologia da superfície do bioissorvente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tanto, utilizou-se um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV, no qual as amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra e, posteriormente, metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

Por fim, determinou-se o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do bioissorvente. Para isso, 50 mg do bioissorvente foram adicionados em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) com concentrações de 0,05 e 0,5 mol L⁻¹ em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos com concentrações de 0,1 mol L⁻¹. Após 24 h de agitação em banho-maria termostatizado (tipo Dubnoff) a 200 rpm, os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, sendo que para cada concentração de KCl, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao pH_{PCZ} (MIMURA et al., 2010).

2.2 Preparo das soluções fortificadas

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd, Pb e Cr, foram preparadas a partir de sais de cloreto de cádmio (CdCl_2 VETEC P. A. 99%), acetato de chumbo ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ VETEC P. A. 99%) e cloreto de cromo (CrCl_3 VETEC P. A. VETEC 98%), respectivamente, utilizando-se para isso, água destilada e deionizada.

2.3 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção para os íons metálicos Cd, Pb e Cr pela casca de *Pinus elliottii*, foram realizados testes onde as condições do sistema foram baseadas nas condições ideais encontradas nos testes anteriores de pH da solução, massa de adsorvente e tempo de contado (Capítulo II).

Assim, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL das soluções monoelementares fortificadas com os metais em concentrações de 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L⁻¹. As soluções foram ajustadas e tamponadas em condições de pH 7,0

para Cd e 5,0 para Pb e Cr, utilizando-se para isso soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol L⁻¹. Juntamente aos erlenmeyers, foram adicionados 400 mg do bioissorvente.

O sistema foi mantido à temperatura constante de 25 °C e agitado a 200 rpm durante 40, 20 e 80 min para Cd, Pb e Cr, respectivamente. Após a agitação em banho-maria termostatzado (tipo Dubnoff), alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 3000 rpm (629,768 g) durante 5 min para determinação da concentração do metal na solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS) (WELZ e SPERLING, 1999).

A porcentagem de remoção dos metais Cd, Pb e Cr foi calculada conforme a Equação 1:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_{eq}}{C_0} \times 100 \right) \quad (1)$$

onde: %R é a porcentagem de remoção do metal da solução por meio da casca de pinus, C_{eq} é a concentração final do metal em solução (mg L⁻¹) e C₀ a é a concentração inicial do metal em solução (mg L⁻¹).

A quantidade dos metais adsorvida no equilíbrio foi determinada a partir da Equação 2:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (2)$$

onde, Q_{eq} é a quantidade de íons metálicos adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹), C₀ é a concentração inicial do metal em solução (mg L⁻¹), C_{eq} é a concentração final do metal em solução (mg L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente utilizada (g).

A partir dos resultados obtidos foram construídas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

2.4 Dessorção

Para o processo de dessorção, o material adsorvente utilizado para a construção das isotermas de adsorção foi separado da solução aquosa por meio de filtração, em seguida lavado em água destilada e deionizada e seco em estufa a 60 ± 2 °C durante 24 h. A massa de

adsorvente obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico a 0,1 mol L⁻¹, sendo agitada a 200 rpm durante 40, 20 e 80 min para Cd, Pb e Cr, respectivamente, a 25°C. A concentração final dos metais em solução foi determinada por FAAS e a porcentagem de dessorção foi calculada seguindo a Equação 8:

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

onde, $C_{eq(des)}$ (mg L⁻¹) e $C_{eq(ads)}$ (mg L⁻¹) são a concentração de Cd dessorvida e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pela casca de pinus, respectivamente.

2.5 Estudos comparativos entre o biossorvente e o carvão ativado

A fim de comparar os resultados obtidos entre casca de *Pinus elliottii* e um adsorvente comercial, utilizou-se o carvão ativado P.A. em pó (Synth), o qual é amplamente utilizado na remoção de poluentes em matrizes aquosas (OLIVEIRA et al., 2008). Assim, as mesmas condições utilizadas na construção das isotermas e testes de dessorção para o adsorvente natural proveniente das cascas de pinus foram empregadas para o carvão ativado.

2.6 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada em cinco condições: 25, 35, 45, 55 e 65 °C. Para isso utilizou-se 50 mL de solução monoelementares contendo os metais em condição de pH 7,0 para Cd e 5,0 para Pb e Cr, todos em concentração de 50 mg L⁻¹. A solução foi adicionada em erlenmeyers de 125 mL juntamente com 400 mg do material adsorvente, sob agitação a 200 rpm durante 40, 20 e 80 min para Cd, Pb e Cr, respectivamente, para cada temperatura. Após este período, realizou-se a determinação da concentração dos metais em equilíbrio na solução por FAAS (WELZ e SPERLING, 1999).

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) por meio das Equações 9 e 10 (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1)$$

onde K_d é a relação entre Q_{eq} e C_{eq} , R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção (Kelvin), sendo os valores de ΔH e ΔS obtidos a partir da relação de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioissorvente

Na determinação da concentração dos íons metálicos Cd, Pb e Cr presentes no bioissorvente antes da instalação do experimento, os mesmos encontraram-se abaixo do limite de quantificação ($0,005$, $0,01$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, para Cd, Pb e Cr, respectivamente).

Na superfície do adsorvente existem diferentes tipos de forças de atração responsáveis pela adsorção. Quando da ocorrência de ligações químicas e compartilhamento de elétrons entre as moléculas adsorventes e o adsorvato, ou seja, quimiossorção, é de suma importância conhecer os principais grupos funcionais responsáveis por este processo. Com isso, a técnica de FT-IR é uma importante ferramenta para identificar os grupos envolvidos no processo de adsorção dos íons metálicos na superfície do adsorvente (BHATTI et al., 2010), contribuindo também para a compreensão do comportamento ou do mecanismo de remoção dos íons adsorvidos na mesma (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). A Figura 1 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o bioissorvente proveniente das cascas de *Pinus elliottii*.

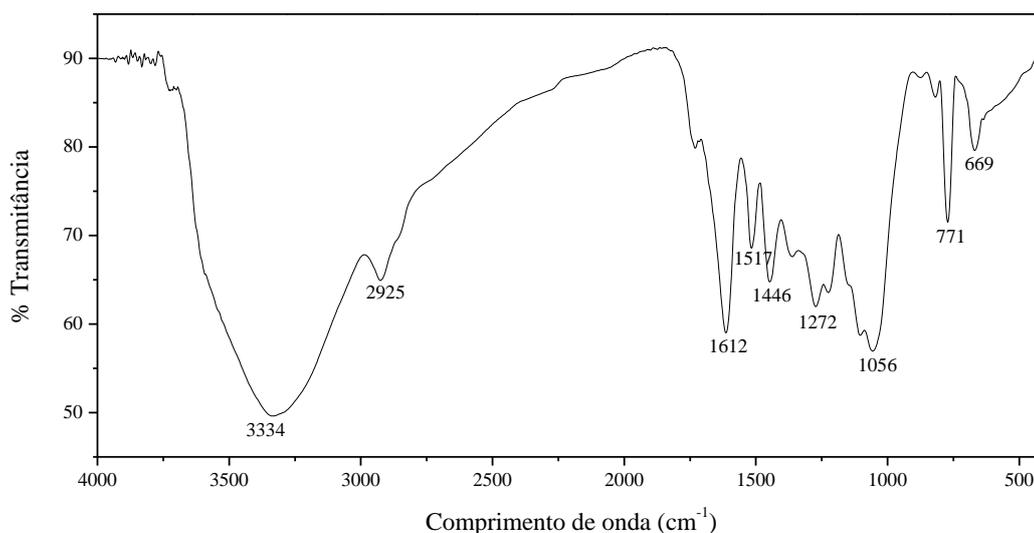


Figura 1: Espectros na região do infravermelho para a casca de *Pinus elliottii*.

Como pode ser observado na Figura 1, a análise de IV apresentou um grande número de bandas de absorção, demonstrando assim uma natureza complexa do biossorvente. Os principais bandas de absorção observados são: 3334, 2925, 1612, 1517, 1446, 1272, 1056, 771 e 669 cm^{-1} . A banda larga e forte em 3334 cm^{-1} pode ser atribuída aos alongamentos vibracionais de ligações de O-H de amins primárias/secundárias e amidas, e ligações O-H em grupos hidroxila presentes em celulose, lignina, e água adsorvida na superfície do adsorvente (TARLEY e ARRUDA, 2004; STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A banda em 2925 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007; IQBAL et al., 2009). A presença das bandas em 1612, 1571 e 1446 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional de ligações C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, a banda em 1612 cm^{-1} pode representar as vibrações das ligações de C = C ou C = N na região aromática. As bandas em 1517 e 1446 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento da ligação C = C de estruturas aromáticas (PAVAN et al., 2008; SAIN e PANTHAPULAKKAL, 2006). As bandas em 1272 e 1056 cm^{-1} podem estar associados ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010), sendo que o último sugere também a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO et al., 2008). Bandas com comprimentos de onda menores que 800 cm^{-1} podem ser atribuídos ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010). A banda em 669 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento vibracional da ligação C-N (SALEM e AWWAD, 2011).

A correlação entre o teor de lignina de diversas lignoceluloses e sua capacidade de remover íons metálicos em soluções aquosas vem sendo bastante estudada (BASSO et al., 2002). Laszlo e Dintzis (1994) afirmam que lignoceluloses possuem a capacidade de permuta de íons e características gerais de adsorção, derivadas a partir de seus polímeros constitutivos e estrutura. Estes polímeros incluem celulose, hemicelulose, pectina, lignina e proteínas, os quais possuem características de sorção para uma vasta gama de solutos e cátions metálicos. Segundo Pagnanelli et al. (2003), estas estruturas interagem com os íons metálicos por coordenação formando complexos com os mesmos em solução.

Na Figura 2 estão apresentadas as imagens obtidas por meio da técnica de MEV do biossorvente, com ampliação de 200, 800 e 20000 vezes. A superfície do adsorvente mostra-se bastante irregular e com grandes e significativos espaços vazios. Nas imagens mais ampliadas (Figura 2b e 2c) é possível identificar a estrutura em forma de lascas, apresentando em toda a superfície do material, fissuras e poros. Essa estrutura irregular e heterogênea proporciona ao biossorvente, boas características adsorptivas. Assim, estas características possibilitam afirmar que adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas presentes em águas contaminadas.

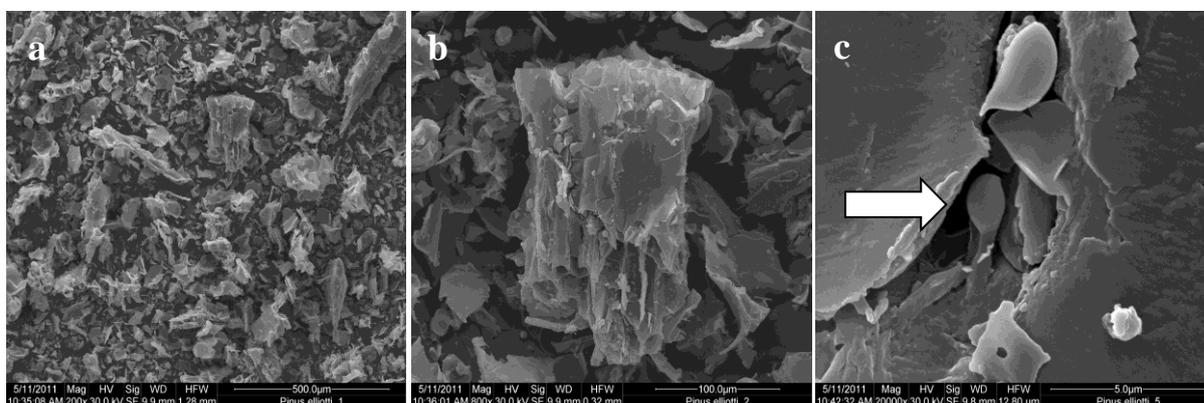


Figura 2: Imagem por microscopia eletrônica de varredura do biossorvente em ampliação de 200 (a), 800 (b) e 20000 (c) vezes.

Os valores para determinação do pH_{PCZ} da superfície do biossorvente proveniente da casca de pinus, em ambas as concentrações de KCl ($0,05$ e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$), estão apresentados na Figura 3, onde o valor encontrado do pH_{PCZ} foi de 3,5.

Em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} da superfície do biossorvente, a superfície do mesmo está carregada positivamente, devido à protonação. Este efeito é mais pronunciado em baixos valores de pH, devido à presença de elevada concentração de íons H^+ em solução. Esse fato resulta em uma adsorção menos favorável de cátions, devido a repulsão electrostática

entre ambas as superfícies positivamente carregadas do adsorvente e do metal (YAO et al., 2010). O valor do pH_{PCZ} é o ponto em que os grupos funcionais da superfície do adsorvente não contribuem para o pH da solução. Acima deste valor de pH, a carga da superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada, fazendo com que os cátions ocupem os sítios de adsorção com maior interação (MARCILLA et al., 2009), portanto, de acordo com Tagliaferro et al. (2011), a adsorção de cátions, como o Cd^{2+} , o Pb^{2+} e o Cr^{3+} , é favorecida em pH's de valores mais altos que o pH_{PCZ} .

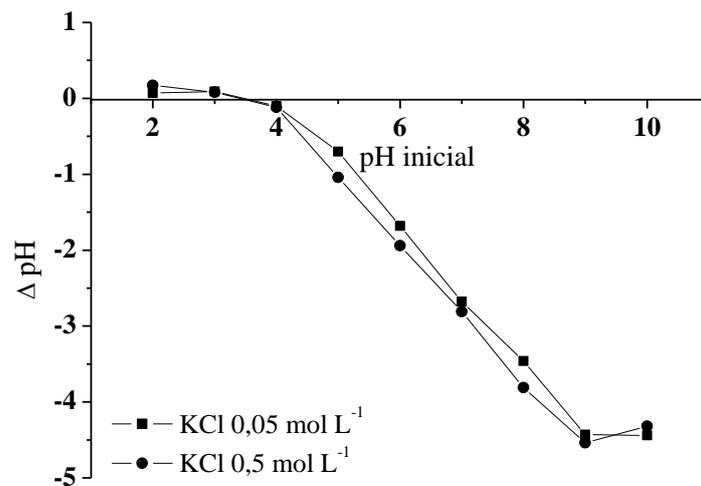


Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o *Pinus elliottii*.

3.2 Influência das concentrações de Cd, Pb e Cr

A partir dos dados obtidos para a obtenção das isothermas de adsorção foi possível avaliar a influência das concentrações iniciais dos metais em solução na eficiência de remoção, a qual pode ser observada na Figura 4.

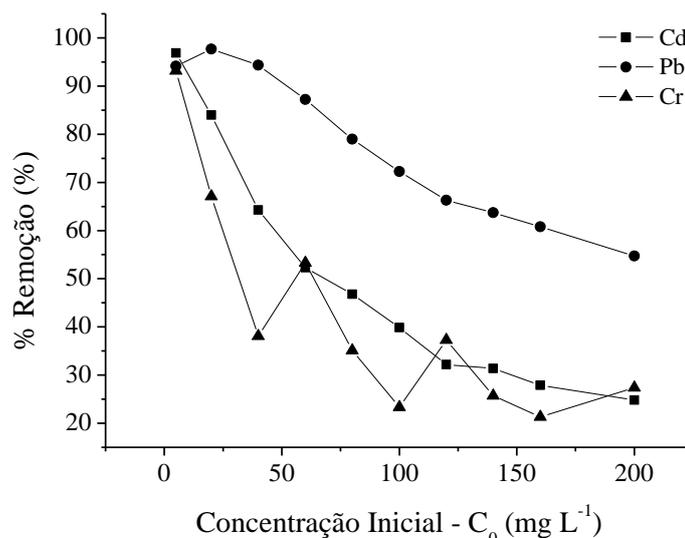


Figura 4: Influência da concentração inicial dos metais Cd, Pb e Cr na eficiência de remoção pela casca de *Pinus elliottii*.

Como pode ser observado na Figura 4, com o incremento na concentração inicial dos metais em solução, a porcentagem de remoção pela casca de pinus diminuiu em todos os metais estudados. No entanto, em baixas concentrações (5 a 20 mg L⁻¹) a casca de pinus mostra uma boa eficiência, com remoção média em torno de 85%. As porcentagens médias de remoção (%R) foram de 50,03, 77,01 e 42,18 % para Cd, Pb e Cr, respectivamente.

A diminuição na eficiência de remoção com o aumento da concentração inicial dos metais em solução pode ser explicada pelo fato de que, em baixas concentrações, todos os íons metálicos em solução irão interagir com os sítios de adsorção livres, facilitando dessa forma, a quase remoção destes metais. No entanto, com o aumento da concentração, mais íons permanecem em solução devido à saturação dos sítios ativos de adsorção (SINGHA e DAS, 2011). Além disso, há o aumento no número de íons competindo pelos sítios livres de adsorção no biossorvente e, assim, diminuindo a eficiência de adsorção do mesmo (PURANIK e PAKNIKAR, 1999). Com a saturação dos sítios ativos de adsorção, nem mesmo o incremento da concentração dos metais em solução irá aumentar a capacidade de adsorção do material.

Diversos trabalhos demonstram que com o aumento na concentração inicial dos metais em solução, ocorre também o aumento na eficiência de remoção (PEHLIVAN et al., 2009; NJOKU et al., 2011; KUMAR et al., 2010; GONÇALVES Jr. et al., 2012). No entanto, parte destes trabalhos são realizados em baixas concentrações iniciais, em relação ao presente estudo, onde também se observa valores satisfatórios de adsorção em baixas concentrações. Pode-se salientar também, que a casca de *Pinus elliottii* utilizada neste trabalho é um material

que não passou por nenhum tratamento químico prévio e assim, com menor número de sítios ativos disponíveis.

3.2 Isotermas de adsorção

Visando uma melhor compreensão do processo de adsorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr por meio da casca de pinus e pelo carvão ativado, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as isotermas de equilíbrio (Figura 5). Dessa forma as mesmas foram construídas a partir dos dados obtidos e linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e D-R (Figura 6).

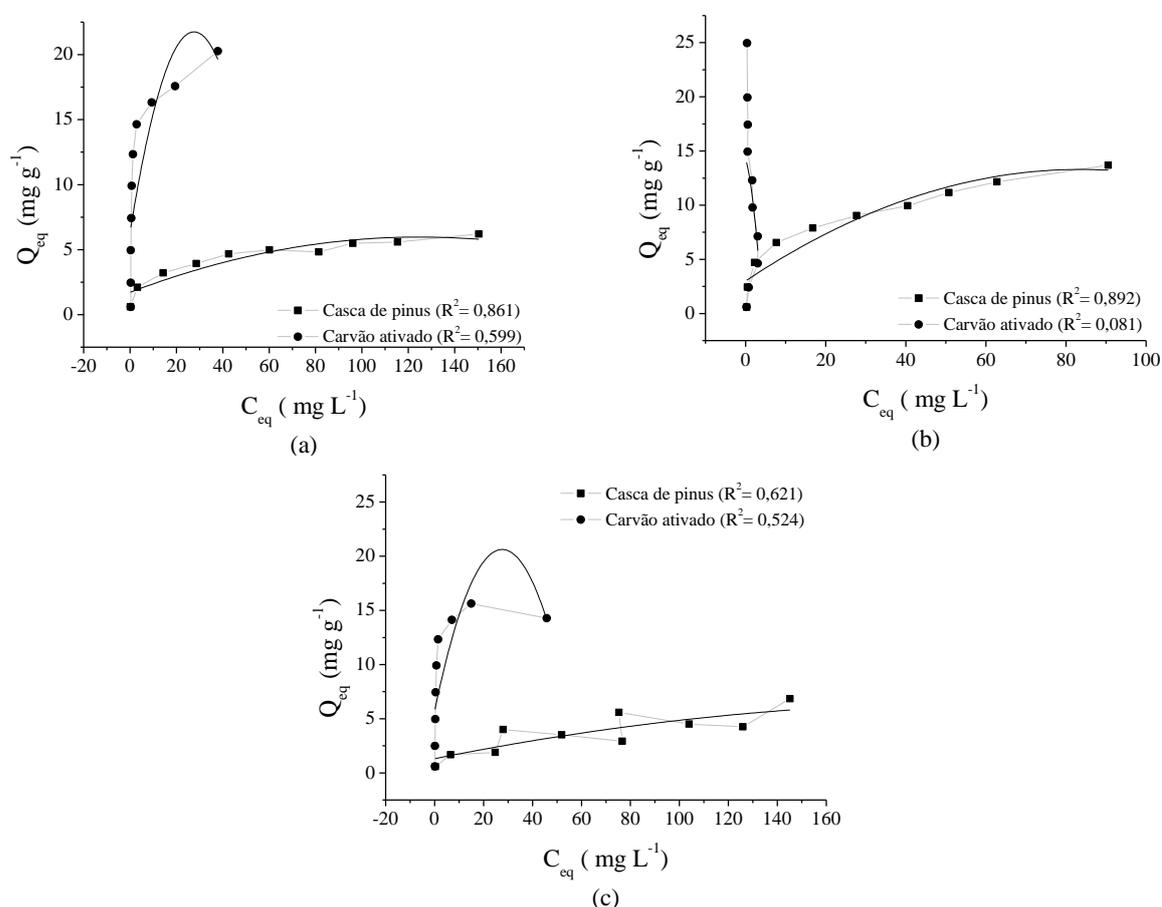


Figura 5: Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cd (a), Pb (b) e Cr (c) pela casca de *Pinus elliotii* e carvão ativado.

As isotermas para a adsorção de Cd, Pb e Cr pela casca de Pinus apresentadas na figura 5 mostram um comportamento convexo, com altas capacidades de remoção nas concentrações mais baixas e tendendo ao equilíbrio nas concentrações superiores. Já para o carvão ativado, este comportamento não pode ser observado, visto que as taxas de adsorção

foram extremamente elevadas em todas as concentrações, dificultando a análise e interpretação dos dados.

Dentre as várias formas apresentadas pelas isotermas de equilíbrio ou, de adsorção, as formas convexas são as mais favoráveis, pois demonstram que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto e, além disso, a tendência ao equilíbrio pode indicar a saturação dos sítios ativos no adsorvente, permitindo obter a capacidade máxima de adsorção por meio de modelos matemáticos, como o de Langmuir (MONTANHER et al., 2005; McCABE et al., 2001).

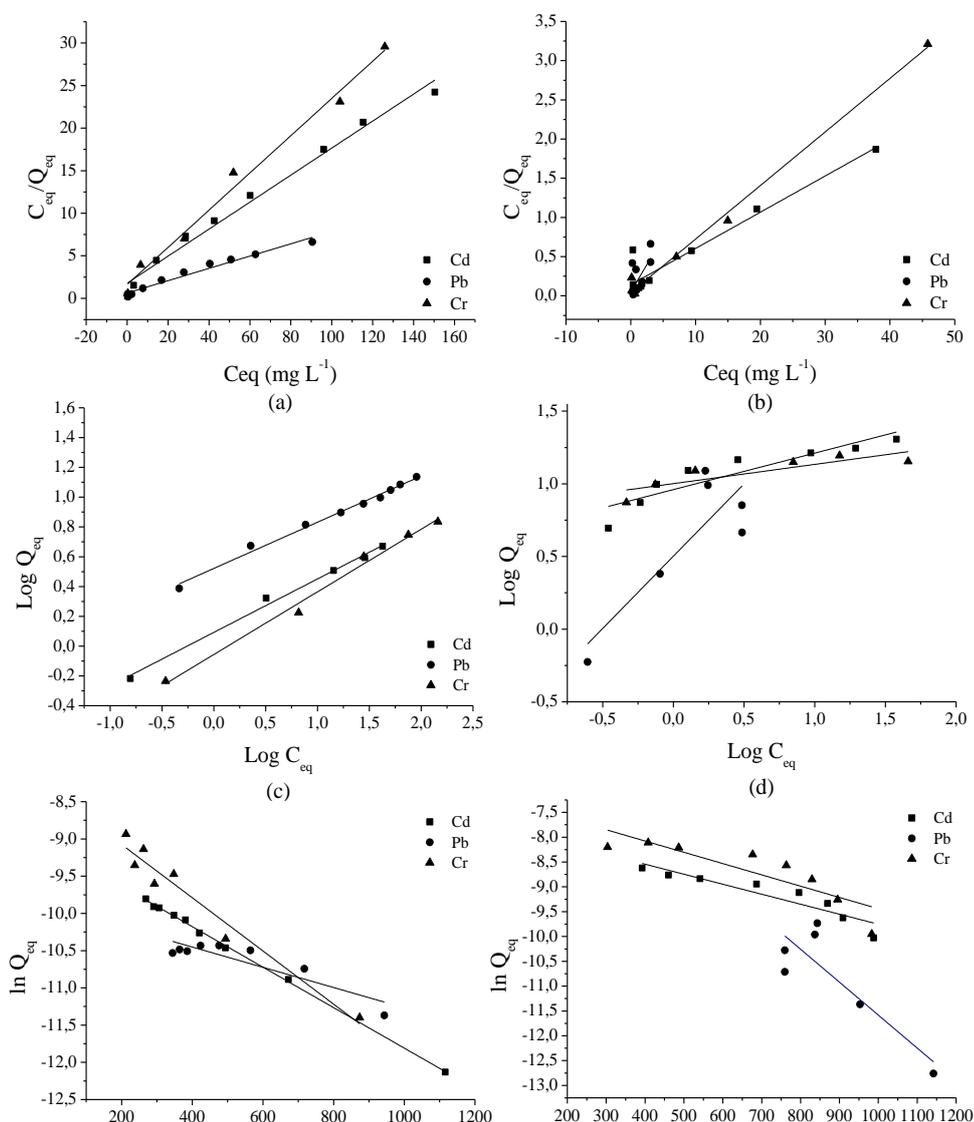


Figura 6: Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a casca de *Pinus elliotii* (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente.

Os parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção para a casca de *Pinus elliottii* e para o carvão ativado na remoção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich para o processo de adsorção de Cd, Pb e Cr em casca de *Pinus elliottii* e carvão ativado

Parâmetros	Casca de <i>Pinus elliottii</i>			Carvão ativado		
	Cd	Pb	Cr	Cd	Pb	Cr
<i>Langmuir</i>						
Q_m (mg g ⁻¹)	6,3016	13,8447	4,5723	20,5170	7,1870	14,6349
b ou K_L (L mg ⁻¹)	0,0890	0,1148	0,1354	0,6588	2,6732	1,6892
R_L	0,0532	0,0417	0,0356	0,0075	0,0018	0,0029
R^2	0,985	0,967	0,986	0,993	0,386	0,993
<i>Freundlich</i>						
K_f (mg g ⁻¹)	1,2505	3,3228	0,8798	9,1243	3,1759	10,0323
n	3,035	3,2230	2,3760	3,982	1,0050	7,5480
R^2	0,984	0,990	0,988	0,804	0,655	0,673
<i>Dubinin-Radushkevich</i>						
Q_d (mol g ⁻¹)	1,13 e ⁻⁴	5,0 e ⁻⁵	2,34 e ⁻⁴	4,36 e ⁻⁴	7,10 e ⁻⁴	7,71 e ⁻⁴
E (kJ mol ⁻¹)	13,5582	19,1741	11,8345	15,7720	8,68	14,8413
R^2	0,999	0,770	0,957	0,842	0,678	0,713

Analisando os gráficos da Figura 3 e os valores de R^2 apresentados na Tabela 1, pode-se inferir que, em todos os casos, os modelos matemáticos utilizados para este estudo mostraram melhor ajuste para a adsorção em casca de *Pinus elliottii*, com exceção apenas para o modelo de Langmuir, que mostrou melhores ajustes para a adsorção de Cd e Cr pelo carvão ativado. Este fato pode ter ocorrido em virtude da utilização das condições ótimas determinadas apenas para a casca de pinus e, desta forma, melhores ajustes são esperados para este material adsorvente. No entanto, avaliando os valores de R_L , pode-se afirmar que, nas condições em que foram desenvolvidos os testes de adsorção, o processo se mostrou favorável para todos os casos, uma vez que estes valores se mostraram entre 0 e 1 (LIN e JUANG, 2002).

Em relação à adsorção de Cd sobre a casca de pinus, o modelo que melhor se ajustou foi o de D-R ($R^2 = 0,999$), no entanto, para o modelos de Langmuir e Freundlich, o ajuste se mostrou satisfatório e com valores de R^2 próximos entre si. Assim, baseando-se no modelo de D-R, a vizinhança da 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). Além disso, a adsorção de Cd ocorre de forma

heterogênea, devido aos sítios de ligação possuírem energias de adsorção diferentes, apresentando variação em função da cobertura da superfície (WALKER e WEATHERLEY, 2001). Já para a adsorção de Cd sobre o carvão ativado, o melhor ajuste deu-se para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,993$), o qual propõe que os sítios de adsorção são todos de mesma energia e que a adsorção ocorre em monocamadas (FÁVERE et al., 2010; GONÇALVES Jr. et al., 2010).

O modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção de Pb sobre a casca de pinus foi o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,990$), não apresentando ajuste satisfatório a nenhum dos modelos matemáticos quando relacionado à adsorção sobre o carvão ativado. Assim, pode-se inferir que o equilíbrio ocorre em superfícies heterogêneas e, por esta razão, assume que a adsorção ocorre em sistema de multicamadas, não sendo possível a determinação da quantidade máxima adsorvida, por meio deste modelo (FÁVERE et al., 2010).

A adsorção de Cr pela casca de pinus pode ser melhor explicada pelos modelos de Langmuir e Freundlich, os quais apresentaram R^2 satisfatório e extremamente próximos entre si. Assim, de acordo com Gonçalves Jr et al. (2012), pode-se afirmar que existem mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com este metal, onde a adsorção ocorrerá tanto em mono, como em multicamadas.

Em relação aos parâmetros de Langmuir (Tabela 1), a quantidade máxima de adsorção (Q_m) apresentou resultados satisfatórios para a casca de pinus, com valores superiores para Pb em relação ao carvão ativado. No entanto, os demais valores, tanto de Q_m , como de b ou K_L , se mostraram superiores para o carvão ativado.

Segundo Sodré (2001), na linearização por Freundlich, o parâmetro n indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente e quando os valores de n se apresentam acima de 1, isto é um forte indício da presença de sítios altamente energéticos, sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais. Assim, este comportamento de alta interação energética e alta reatividade pode ser observado para os valores apresentados na Tabela 1 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, por meio da qual, pode-se definir se a adsorção é de caráter 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 adsorptivo (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÁVERE et al., 2010). Desta forma e de acordo com os valores de E apresentados na Tabela 1, em todos os casos a quimiossorção é o passo limitante para os

processos de adsorção dos metais Cd, Pb e Cr sobre a casca de *Pinus elliottii* e o carvão ativado.

3.3 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura nos processos de adsorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr sobre a casca de *Pinus elliottii* pode ser visualizada na Figura 4, onde observa-se, em todos os casos que, com o aumento da temperatura, ocorre o aumento na eficiência de remoção destes contaminantes em solução. Desta forma, e de acordo com Rodrigues e Silva (2009), o processo de adsorção destes metais pela casca de pinus é um processo endotérmico, os quais apresentam como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato (HAMEED et al., 2007).

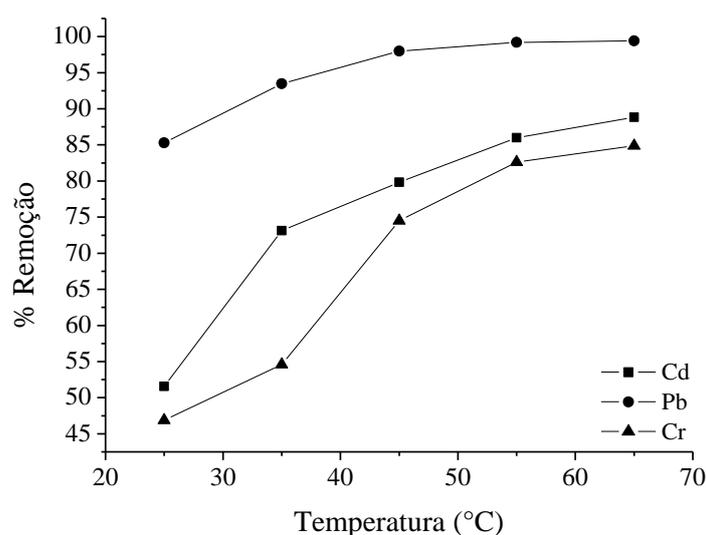


Figura 7: Influência da temperatura na adsorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr pela casca de *Pinus elliottii*.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 2.

Os valores negativos de ΔG para Cd e Pb (Tabela 2), indicam que o processo de adsorção destes metais é espontâneo e favorável, onde quanto mais negativo forem estes valores, mais energeticamente favorável é o processo (WANG e ZHU, 2006; DEBRASSI et al., 2011). No caso do Cr, apesar dos valores de ΔG serem positivos, com o aumento da temperatura estes valores tendem a diminuir, podendo-se afirmar que os mesmos cheguem a

valores negativos com a elevação da temperatura. Por esse motivo, pode-se inferir que ocorre um aumento na espontaneidade deste processo (FAROOQ et al., 2011).

Tabela 2: Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd, Pb e Cr sobre a casca de *Pinus elliottii*

Metais	Temperatura	ΔG	ΔH	ΔS
	(°C)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹)
Cd	25	-76,816	40,684	121,249
	35	-78,029		
	45	-79,241		
	55	-80,454		
	65	-81,666		
Pb	25	-0,486	61,180	206,933
	35	-2,556		
	45	-4,625		
	55	-6,694		
	65	-8,764		
Cr	25	5,607	42,618	124,199
	35	4,365		
	45	3,123		
	55	1,881		
	65	0,639		

O valor positivo da entropia (ΔS) sugere um aumento na desordem na interface sólido-solução, indicando um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução, o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons metálicos (LIU et al., 2005; WANG e ZHU, 2006; SINGHA e DAS, 2011).

Os valores de ΔH superiores a 40 kJ mol⁻¹ (Tabela 2) confirmam a natureza endotérmica do processo considerando as temperaturas estudadas e, ainda, caracterizam um processo de quimiossorção (WANG e ZHU, 2006; DOS SANTOS et al., 2010), corroborando com os valores de energia de sorção (E), do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich, os quais expressam uma adsorção química. O valor positivo de ΔH° (Tabela 2) confirma a natureza endotérmica do processo (RODRIGUES e SILVA, 2009).

3.4 Dessorção

A dessorção é um processo inverso ao processo de adsorção, ou seja, corresponde à retirada dos metais dos sítios de ligação da superfície do material adsorvente onde, ao diminuir o pH e assim, aumentar a concentração de íons H⁺ na solução, espera-se que estes possam substituir os cátions adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica (MIMURA et al.,

2010). Este processo torna-se mais importante quando o material adsorvente utilizado possui custo elevado, como é o caso do carvão ativado, pelo fato de diminuir os gastos gerados pelo processo e, dependendo das características apresentada pelo material, pode garantir sua reutilização em outros ciclos do processo adsorvente (GUNDOGDU et al., 2009).

Na Tabela 3 estão apresentadas as porcentagens médias de adsorção e de dessorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr pela casca de pinus.

Tabela 3: Porcentagens de adsorção e dessorção dos íons metálicos Cd, Pb e Cr pela casca de *Pinus elliottii*.

Material Adsorvente	% Adsorção			% Dessorção		
	Cd	Pb	Cr	Cd	Pb	Cr
Casca de <i>Pinus elliottii</i>	50,03	77,01	42,18	65,08	74,57	2,37
Carvão Ativado	94,72	97,30	94,69	82,54	69,14	9,01

Pode-se observar na Tabela 3 que para o Cd e para o Pb, do total adsorvido pelos adsorventes em estudo, obteve-se uma boa taxa de dessorção, o que se torna uma importante característica ao considerar a reutilização destes materiais para novos processos adsorventes. No entanto, para o Cr, foram obtidas taxas de dessorção extremamente baixas para ambos os adsorventes utilizados que, segundo Namasivayam et al. (1998), sugere um processo de quimissorção, corroborando com os dados obtidos de valores de energia de sorção (E) e de ΔG , que também indicaram uma adsorção química. Neste caso, a reutilização destes materiais adsorventes para novos processos adsorventes não torna-se uma prática viável, surgindo assim a possibilidade de utilização de concentrações diferentes para a solução de HCl, ou ainda, novas soluções regenerantes como o ácido nítrico ou o ácido sulfúrico (SEKHAR et al., 2004).

Além destas possibilidades, a incineração do material adsorvente contendo o contaminante surge como uma alternativa para sua destinação final, uma vez que o volume resultante deste processo pode ser introduzido na composição de concretos, tijolos, cerâmicas e placas de argamassa objetivando a redução de custos e agregando valor à estes resíduos que seriam descartados (ROSSI et al., 2005; BEZERRA, et al., 2011).

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados observados e dos estudos comparativos com o carvão ativado, foi possível concluir que, apesar da casca de *Pinus elliottii* apresentar uma eficiência de adsorção menor que este adsorvente comercial, ela apresentou resultados satisfatórios de adsorção, onde este processo é coordenado pela quimiossorção.

Deve-se levar em conta que este material adsorvente possui a vantagem de ser um material de fácil aquisição, abundante, de baixo custo, sem nenhum tratamento prévio e biodegradável, tornando sua aplicação uma prática viável para a descontaminação de corpos hídricos contaminados por Cd, Pb e Cr.

Além disso, a utilização deste coproduto da agroindústria como material adsorvente é uma prática sustentável e complementa as etapas finais da cadeia produtiva desta espécie, possibilitando a transformação de um resíduo com potencial de impacto ambiental, em um material com potencial de minimização destes impactos.

5 REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. et al. Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 483-491, 1999.
- BEZERRA, I. M. T. et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011.
- CHEN, A. H. et al. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 1068-1075, 2009.
- 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.
- DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous médium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, 2010.
- DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Three-dimensional filling of micropores. Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. **Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331-340, 1947.
- 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.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physical Chemistry Society**, v. 40, p. 1361–1368, 1906.
- FURTADO, T. S.; VALIN, M.; BRAND, M. A.; BELLOTE, A. F. J. Variáveis no processo de briquetagem e qualidade de briquetes de biomassa florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 30, n. 62, p. 101-106, 2010.
- GARCIA REYES, R. B.; RANGEL MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8099–8108, 2010.
- GONÇALVES Jr., A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.
- GONÇALVES Jr., A.C. et al. Aplicabilidade da casca de pinus (*Pinus elliottii*) para adsorção de íons metálicos tóxicos de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 34, n. 1, p. 000-000, 2012.

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.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62–69, 2009.

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.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 195–203, 2007.

KANITIZ JÚNIOR, O.; GURGEL, L. V. A.; DE FREITAS, R. P.; GIL, L. F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 643–650, 2009.

KUMAR, H. et al. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 831–838, 2011.

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.

LI, J. et al. Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 333, p. 71–77, 2009.

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.

LIU, C. C.; KUANG-WANG, M.; LI, Y. S. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 1438–1445, 2005.

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

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2–3, p. 207–211, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77–79, 1998.

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.

OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507–512, 2008.

ÖZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 73-81, 2005.

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

PURANIK, P.; PAKNIKAR, K. M. Influence of co-cations on Biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal system. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 269–276, 1999.

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.

ROMERO-GONZALEZ, J. et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343–347, 2005.

ROSSI, L. A.; CARDOSO, P. E. R.; BERALDO, A. L. Avaliação térmica de placas de argamassas de cimento e casca de arroz aquecidas por resistência elétrica. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 1, p. 37-45, 2005.

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.

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.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, n. 1-4, p. 37-45. 2003.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 221–232, 2011.

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

SOUSA, F. W. et al. The use of green coconut shells as adsorbents in the toxic metals. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SOUZA, M. M.; SILVA, D. A.; ROCHADELLI, R.; SANTOS, R. C. Estimativa do poder calorífico e caracterização para uso energético de resíduos da colheita e do processamento de *Pinus taeda*. **Floresta**, v. 42, p. 325, 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. 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.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, p. 1-9, 2006.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 2nd ed. Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos com este trabalho proporcionaram uma reflexão voltada à sustentabilidade dos agroecossistemas e das cadeias produtivas neles inseridas, especialmente a cadeia produtiva do *Pinus elliottii*, uma importante espécie florestal para o Brasil e, principalmente para a região Sul do país. No entanto, mais estudos devem ser direcionados para o aproveitamento de resíduos, não somente desta atividade, mas de diversas outras atividades agroindustriais, visando a complementação das cadeias e, principalmente, a sustentabilidade ambiental, econômica e social do nosso país.

O material adsorvente utilizado neste trabalho apresentou importantes características de adsorção dos metais pesados Cd, Pb e Cr. Cabe salientar que este material é um resíduo da agroindústria, o qual não recebeu nenhum tratamento prévio. No entanto, para melhores resultados e como meta para estudos futuros, a modificação química poderá ser avaliada, visando melhores resultados de sorção.

E desta forma, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho não sejam apenas uma parte de estudos relacionados à remediação de compartimentos ambientais e sim, que os mesmos possam servir de incentivo para que se realizem mais pesquisas objetivando principalmente a sustentabilidade ambiental, econômica e social.