

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

FERNANDA RUBIO

**BIOSSORÇÃO DE METAIS (Cd, Pb e Cr) EM ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DE
SEMENTES DE *Crambe abyssinica* Hochst**

Marechal Cândido Rondon

2012

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

FERNANDA RUBIO

**BIOSSORÇÃO DE METAIS (Cd, Pb e Cr) EM ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DE
SEMENTES DE *Crambe abyssinica* Hochst**

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

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.
Coorientadores: Prof. Dr. José Renato Stangarlin
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

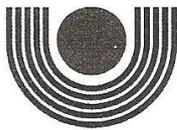
Marechal Cândido Rondon

2012

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

R896b	Rubio, Fernanda Biossorção de metais (Cd, Pb e Cr) em águas utilizando torta de sementes de <i>Crambe abyssinica</i> Hochst / Fernanda Rubio. - Marechal Cândido Rondon, 2012. 152 p. Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Prof. Dr. José Renato Stangarlin Coorientador: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski Dissertação (Mestrado em agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2012. 1. Água - Contaminação - Metais pesados. 2. Torta de sementes de crambe - Biossorção - Remoção dos metais pesados tóxicos. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título. CDD 22.ed. 628.16 CIP-NBR 12899
-------	--

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



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46
Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>
Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000
Marechal Cândido Rondon - PR.



Estado do Paraná

Ata da reunião da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação da Bióloga **Fernanda Rubio**. Aos trinta dias do mês de março de 2012, às 13h30min, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior em sessão pública reuniu-se a Comissão Julgadora da defesa da Dissertação da Bióloga Fernanda Rubio, discente do Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Agronomia – Nível Mestrado com área de concentração em **"PRODUÇÃO VEGETAL"**, visando à obtenção do título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, constituída pelos membros: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL), Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIPAR), Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. José Renato Stangarlin e Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).

Iniciados os trabalhos, a candidata apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua Dissertação, intitulada: **"BIOSSORÇÃO DE METAIS (Cd, Pb e Cr) EM ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DE SEMENTES DE *Crambe abyssinica* Hochst"**

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.....Aprovada
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....Aprovada
Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino.....Aprovada
Prof. Dr. José Renato Stangarlin.....Aprovada
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....Aprovada

Apurados os resultados, verificou-se que a candidata foi habilitada, 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, 30 de março de 2012.



Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL)



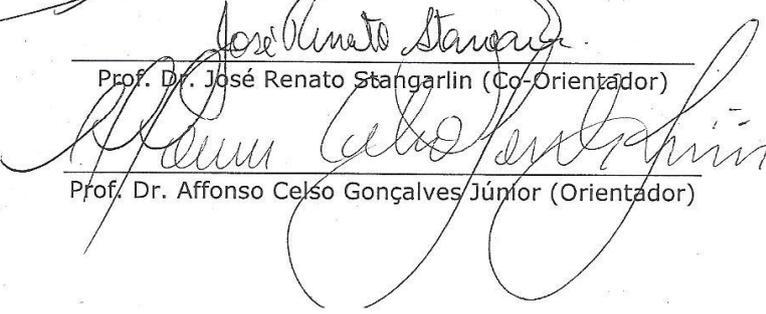
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIPAR) (Co-Orientador)



Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino



Prof. Dr. José Renato Stangarlin (Co-Orientador)



Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

A Deus, Criador de todas as coisas, a Ele toda honra, toda glória e todo meu amor.

A minha mãe: a mulher mais linda deste mundo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Muitos são os amigos que me ajudaram nesta etapa e gostaria de agradecê-los, pois sem muitos deles, esse trabalho não teria sido concluído.

Primeiramente, quero agradecer ao meu melhor amigo que é Jesus, já que sem Ele, eu não teria meus outros amigos e a minha amada família. Obrigado, meu Senhor, pelo Seu Amor e cuidado para comigo em mais essa etapa.

A minha linda família, a base das minhas realizações, meu alicerce, minha alegria de viver, o presente mais lindo que Deus me deu.

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior, pelos valiosos ensinamentos, pelo empenho em possibilitar as melhores condições para a realizarmos este trabalho, sendo exemplo de esforço e dedicação ao meio científico. Obrigada por acreditar e confiar em mim e pela amizade construída nos anos de convívio.

Com muito carinho aos meus grandes amigos Ana Paula Meneghel e Leonardo Strey, que estiveram comigo em todas as etapas deste trabalho, compartilhando alegrias e dificuldades. A minha amiga Ana Paula pela inseparável convivência, cumplicidade e companherismo. Ao meu amigo Leonardo pela dedicação, paciência e boa vontade que teve para conosco, sempre nos auxiliando da melhor forma possível.

Aos meus amigos Gustavo Coelho Ferreira, Endrigo Antônio de Carvalho, Mayara Y. Mitiko, Daniel Schwantes e Herbert Nacke pela amizade, auxílios e apoio na realização deste trabalho.

Aos amigos do grupo Gesoma pelos muitos momentos divertidos compartilhados, pelo carinho e alegria de todos, sendo eles: Natana Camila Prass, Maico Rodrigo Breunig Hoffmann, Gustavo Lindner, Ivair André Nava, Luana Sandmann, Fabio Roweder, Diego Rodrigo Lambert, Lucas Wachholz e Ricardo Braga.

Aos técnicos do Laboratório de Química Ambiental e Instrumental: Gilmar Divino Gomes e Emerson Gasparato, pelo sempre disponível auxílio.

Aos meus co-orientadores Prof. José Renato Stargarlin e Douglas Cardoso Dragunski pelas contribuições oferecidas, sempre solícitos em auxiliar-me.

Ao Prof. Cesar Ricardo Teixeira Tarley e sua equipe pela disposição em caracterizar por MEV e IV o material de estudo, contribuindo expressivamente para o enriquecimento deste trabalho.

Aos meus amigos do mestrado que sempre estiveram por perto, me apoiando e sendo companheiros em muitos momentos: Maria Cristina Copello Rotilli, Thyago Roberto Dias Rodrigues, Priscilla Barros e Fabiane Cristina Gusatto Brand.

Aos meus amigos que de longe torceram por mim, sempre me incentivando: João Machado Rosa, Lucia Celina Silvério, Maria Aparecida da Mata, Sancléya Evanessa de Lima, Maria Aparecida Quartiere Fernandes e Lidiane Alves.

Ao professores do PPGA pelos ensinamentos e amizade, a Universidade Estadual do Oeste do Paraná e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	15
RESUMO	20
ABSTRACT	21
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	22
1 INTRODUÇÃO.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 <i>Crambe abyssinica</i> Hochst	24
2.2 Coprodutos agrícolas como biossorventes	26
2.3 Metais pesados tóxicos	28
2.3.1 Cádmio	29
2.3.2 Chumbo	30
2.3.3 Cromo.....	32
2.4 Poluição dos recursos hídricos com metais pesados tóxicos.....	34
2.4.1 Remediação dos recursos hídricos contaminados com metais.....	36
2.5 O processo de adsorção	38
2.5.1 Adsorção química e física	40
2.6 Fatores que afetam a adsorção	40
2.6.1 Natureza do adsorvente	41
2.6.2 Natureza do adsorvato.....	42
2.6.3 Condições da solução e do processo	43
2.6.3.1 Influência do pH.....	43
2.6.3.1.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	43
2.6.3.2 Massa do adsorvente	44
2.6.3.3 Concentração do soluto	44
2.6.3.4 Tempo de contato	45
2.6.3.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	46
2.6.3.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem	47
2.6.3.4.3 Modelo cinético de Elovich.....	47
2.6.3.4.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula	48

2.6.3.5 Temperatura.....	49
2.6.3.5.1 Parâmetros Termodinâmicos	49
2.6.3.6 Agitação.....	50
2.7 Isotermas de adsorção.....	51
2.7.1 Modelo matemático de Langmuir	52
2.7.2 Modelo matemático de Freundlich.....	54
2.7.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	55
2.8 Dessorção.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
CAPÍTULO II - APLICABILIDADE DA TORTA DE SEMENTES DE <i>CRAMBE</i>	
<i>ABYSSINICA</i> HOCHST COMO BIORSORVENTE NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE	
ÁGUAS	72
RESUMO	72
ABSTRACT	73
1 INTRODUÇÃO.....	74
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	75
2.1 Material e local de estudo.....	75
2.2 Preparação e caracterização do biossorvente.....	75
2.3 Estudos de adsorção.....	76
2.3.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente	76
2.3.2 Efeito do tempo de contato.....	77
2.3.3 Isotermas de adsorção	77
2.3.4 Dessorção	78
2.3.5 Termodinâmica de adsorção.....	78
2.3.6 Estudo comparativo com o carvão ativado	79
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.1 Caracterização do biossorvente	79
3.2 Estudo de adsorção	82
3.2.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente	82
3.2.2 Efeito do tempo de contato.....	83
3.2.3 Isotermas de adsorção	87
3.2.4 Dessorção	91
3.2.5 Termodinâmica de adsorção.....	92

4 CONCLUSÃO.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
CAPÍTULO III – USO DE COPRODUTO DE <i>CRAMBE ABYSSINICA</i> HOCHST COMO BIORSORVENTE DE CHUMBO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS	98
RESUMO	98
ABSTRACT	99
1 INTRODUÇÃO.....	100
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	101
2.1 Material e local de estudo:.....	101
2.2 Preparação e caracterização do biossorvente.....	102
2.3 Estudo de adsorção	103
2.3.1 Influência do pH da solução e massa do adsorvente.....	103
2.3.2 Influência do tempo de contato	104
2.3.3 Isotermas de adsorção	104
2.3.4 Estudo de Dessorção	104
2.3.5 Parâmetros Termodinâmicos.....	105
2.3.6 Estudo comparativo com o carvão ativado	105
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
3.1 Caracterização do biossorvente	106
3.2 Estudo de adsorção	108
3.2.1 Influência do pH da solução e massa do adsorvente.....	108
3.2.2 Efeito do tempo de contato.....	110
3.2.3 Isotermas de adsorção	113
3.2.4 Estudos de dessorção.....	117
3.2.5 Efeito da temperatura	118
4 CONCLUSÃO.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DAS SEMENTES DE <i>CRAMBE ABYSSINICA</i> HOCHST COMO MATERIAL BIOSSORVENTE.....	125
RESUMO	125
ABSTRACT	126
1 INTRODUÇÃO.....	127

2 MATERIAL E MÉTODOS.....	128
2.1 Material e local de estudo.....	128
2.2 Preparação e caracterização do biossorvente:	129
2.3 Estudo de adsorção	129
2.3.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente	130
2.3.2 Efeito do tempo de contato.....	130
2.3.3 Isotermas de adsorção	131
2.3.4 Estudo da dessorção	131
2.3.5 Termodinâmica de adsorção.....	132
2.3.6 Estudo comparativo com o carvão ativado	132
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	133
3.1 Caracterizações do biossorvente.....	133
3.2 Estudo de parâmetros de adsorção.....	135
3.2.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente	135
3.2.2 Efeito do tempo de contato.....	137
3.2.3 Isotermas de adsorção	140
3.2.4 Dessorção	144
3.2.5 Termodinâmica de adsorção.....	145
4 CONCLUSÃO.....	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	152

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Equação 1: Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	46
Equação 2: Modelo cinético de pseudosegunda ordem.....	47
Equação 3: Modelo cinético de Elovich	48
Equação 4: Modelo cinético da difusão intrapartícula	48
Equação 5: Energia livre de Gibbs	50
Equação 6: Equação de Van't Hoff.....	50
Equação 7: Modelo matemático de Langmuir.....	53
Equação 8: Modelo matemático de Freundlich	55
Equação 9: Modeldo matemático de Dubinin-Radushkevich	55
Equação 10: Potencial de Polanyi	56
Equação 11: Energia média de sorção	56
Equação 12: Porcentagem de dessorção	57

CAPÍTULO II - APLICABILIDADE DA TORTA DE SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIORSORVENTE NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	76
Equação 2: Porcentagem de dessorção	78
Equação 3: Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	84
Equação 4: Modelo cinético de pseudosegunda ordem.....	84
Equação 5: Modelo cinético de Elovich	85
Equação 6: Modelo cinético de difusão intrapartícula	85
Equação 7: Modelo matemático de Langmuir.....	88
Equação 8: Modelo matemático de Freundlich	88
Equação 9: Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	88
Equação 10: Potencial de Polanyi	88
Equação 11: Energia média de sorção	89
Equação 12: Energia livre de Gibbs	92
Equação 13: Equação de Van't Hoff.....	92

CAPÍTULO III – USO DE COPRODUTO DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIORREVENTE DE CHUMBO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	103
Equação 2: Porcentagem de dessorção.....	105
Equação 3: Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	111
Equação 4: Modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	111
Equação 5: Modelo cinético de Elovich.....	111
Equação 6: Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	111
Equação 7: Modelo matemático de Langmuir.....	114
Equação 8: Modelo matemático de Freundlich.....	114
Equação 9: Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	115
Equação 10: Potencial de Polanyi.....	115
Equação 11: Energia média de sorção.....	115
Equação 12: Energia de Gibbs.....	118
Equação 13: Equação de Van't Hoff.....	118

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DAS SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO MATERIAL BIORREVENTE

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	130
Equação 2: Porcentagem de Dessorção.....	132
Equação 3: Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	137
Equação 4: Modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	138
Equação 5: Modelo cinético de Elovich.....	138
Equação 6: Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	138
Equação 7: Modelo matemático de Langmuir.....	141
Equação 8: Modelo matemático de Freundlich.....	141
Equação 9: Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	142
Equação 10: Potencial de Polanyi.....	142
Equação 11: Energia média de sorção.....	142
Equação 12: Energia livre de Gibbs.....	146
Equação 13: Equação de Van't Hoff.....	146

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1: Planta de crambe: 1) parte inferior e superior da planta em fase de frutificação; 2) flor; 3) fruto; 4) corte longitudinal da parte superior do fruto.	24
Figura 2: Utilização do metal chumbo no setor produtivo	31
Figura 3: Rotas do Pb^{2+} na exposição humana	31
Figura 4: Representação esquemática da liberação de cromo no ambiente.	32
Figura 5: Definição de adsorvente, adsortivo e adsorvato.....	38
Figura 6: Diagrama esquemático de um processo de bioissorção	39
Figura 7: Etapas do mecanismo de adsorção.....	45
Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção.....	51
Figura 9: Isoterma típica para uma solução de um único sorbato	54

CAPÍTULO II - APLICABILIDADE DA TORTA DE SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIISSORVENTE NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS

Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura da torta das sementes de <i>C. abyssinica</i> ampliadas em 800, 3.000, 6.000 e 20.000 vezes, respectivamente.....	80
Figura 2: Espectro de IV da torta de sementes de <i>C. abyssinica</i>	81
Figura 3: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ} para torta de <i>C. abyssinica</i>	82
Figura 4: Porcentagem de remoção de Cd pela torta das sementes <i>C.abysinica</i> em função da variação da massa do adsorvente e pH da solução (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 90 min; 200 rpm; 25 °C).....	83
Figura 5: Porcentagem de remoção de Cd pela torta das sementes de <i>C.abysinica</i> em função do tempo de contato (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).....	84
Figura 6: Modelos cinéticos de: a) pseudoprimeira ordem; b) pseudossegunda ordem; c) Elovich e d) difusão intrapartícula para torta das sementes de <i>C.abysinica</i> na adsorção de Cd.....	86
Figura 7: Isotermas de adsorção de Cd sobre a torta de <i>C. abyssinica</i> (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 10-90 mg L ⁻¹ ; 60 min; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).....	87

CAPÍTULO III – USO DE COPRODUTO DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIORREMOVEDOR DE CHUMBO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS

Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra da torta das sementes de <i>C.abyssinica</i>	106
Figura 2: Espectro do IV de amostra da torta das sementes de <i>C.abyssinica</i>	107
Figura 3: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ}	108
Figura 4: Porcentagem de remoção de Pb pela torta das sementes <i>C.abyssinica</i> em função da variação da massa do adsorvente e pH da solução (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 90 min; 200 rpm; 25 °C).....	109
Figura 5: Porcentagem de remoção de Pb pela torta das sementes de <i>C. abyssinica</i> em função do tempo de contato (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).....	110
Figura 6: Modelos cinéticos de: a) pseudoprimeira ordem; b) pseudossegunda ordem; c) Elovich e d) difusão intrapartícula para torta das sementes de <i>C. abyssinica</i> na adsorção de Pb.	113
Figura 7: Isotermas de adsorção de Pb sobre: (a) torta de <i>C. abyssinica</i> e (b) carvão ativado (C_0 : 10-90 mg L ⁻¹ ; 20 min; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).....	114
Figura 8: Aplicação das equações de Langmuir (a-crambe; b-carvão ativo); Freundlich (c-crambe; d-carvão ativo); Dubinin-Radushkevich (e-crambe; f-carvão ativo) para adsorção de Pb por torta das sementes de <i>C. abyssinica</i>	117
Figura 9: Capacidade de adsorção de Pb pela torta de <i>C. abyssinica</i> em função da variação de temperatura (C_0 : 50 mg L ⁻¹ ; 20 min; 400 mg; 200 rpm).....	119

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DAS SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO MATERIAL BIORREMOVEDOR

Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura da torta das sementes de <i>C. abyssinica</i>	133
Figura 2: IV da torta de sementes de <i>C. abyssinica</i>	134
Figura 3: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ}	135
Figura 4: Efeito na variação da massa de <i>C.abyssinica</i> e pH da solução na porcentagem de remoção dos íons Cr (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 90 min; 200 rpm; 25 °C).	136
Figura 5: Efeito do tempo de contato na capacidade de remoção de íons Cr pela torta de <i>C. abyssinica</i> (C_0 : 10 mg L ⁻¹ ; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).	137

Figura 6: Modelos cinéticos de: a) pseudoprimeira ordem; b) pseudossegunda ordem; c) Elovich e d) difusão intrapartícula para torta das sementes de <i>C. abyssinica</i> na adsorção de Cr.....	140
Figura 7: Isotermas de adsorção dos íons Cr sobre a torta de <i>C.abyssinica</i> (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 10-90 mg L ⁻¹ ; 80 min; 400 mg; 200 rpm; 25 °C)	141
Figura 8: Aplicação das equações de Langmuir (a-crambe; b-carvão ativo); Freundlich (c-crambe; d-carvão ativo); Dubinin-Radushkevich (e-crambe; f-carvão ativo) para adsorção de Cr por torta das sementes de <i>C. abyssinica</i>	144
Figura 9: Capacidade de adsorção de Cr por torta de sementes de <i>C. abyssinica</i> em função da variação de temperatura (C_0 : 50 mg L ⁻¹ ; 80 min; 400 mg; 200 rpm).....	146

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1: Coprodutos produzidos no Brasil e utilizados como biossorventes de metais pesados.....	27
Tabela 2: Valores máximos permitidos de Cd, Pb e Cr em águas doces segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (Classe 3) e Portaria nº 518 do Ministério da Saúde.....	35
Tabela 3: Constantes relacionados aos metais estudados.....	42
Tabela 4: Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características	52

CAPÍTULO II - APLICABILIDADE DA TORTA DE SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para adsorção de Cd por torta das sementes de <i>C. abyssinica</i>	86
Tabela 2: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para torta das sementes de <i>C. abyssinica</i> e carvão ativado na adsorção de íons Cd	89
Tabela 3: Dados experimentais dos parâmetros termodinâmicos para biossorção de Cd pela torta de <i>C. abyssinica</i>	92

CAPÍTULO III – USO DE COPRODUTO DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIOSSORVENTE DE CHUMBO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS

Tabela 1: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para torta de <i>C.abyssinica</i> na adsorção de íons Pb.....	112
Tabela 2: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para torta das sementes de <i>C abyssinica</i> e carvão ativado na adsorção dos íons Pb.....	116

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para bioissorção de Pb pela torta das sementes de <i>C. abyssinica</i>	119
--	-----

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DAS SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO MATERIAL BIOSSORVENTE

Tabela 1: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para torta de <i>C. abyssinica</i> na adsorção de íons Cr.....	139
Tabela 2: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para torta das sementes de <i>C.abyssinica</i> e carvão ativado na adsorção de íons Cr.....	143
Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para bioissorção de Cr pela torta das sementes de <i>C. abyssinica</i>	147

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
Al	alumínio
As	arsênio
B	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação da quimiossorção pelo modelo de Elovich
b	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo Langmuir
B_d	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
C	carbono
CaCl_2	cloreto de cálcio
CaCO_3	carbonato de cálcio
Cd	cádmio
CdCl_2	cloreto de cádmio
C_{eq}	concentração no equilíbrio da solução
$C_{eq(ads.)}$	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
$C_{eq(des.)}$	concentração de íons dessorvidos pelo adsorvente
C-H	hidrocarboneto
C_i	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
cm	centímetro
cm^{-1}	por centímetro
Co	cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	cromo
CrCl_3	cloreto de cromo (III)
Cu	cobre
crambe	<i>Crambe abyssinica</i> Hochst
<i>C. abyssinica</i>	crambe
C_0	concentração inicial do íon em solução
C-O	carboxila

C_6H_{14}	n-hexano
D_p	porcentagem de dessorção pelo adsorvente
D-R	Dubinin-Radushkevich
E	energia média de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
EAA/chama	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
EDTA	ácido etileno diamino tetracético
Fe	ferro
g	grama
g	gravidade
$g\text{ cm}^{-3}$	grama por centímetro cúbico
$g\text{ mg}^{-1}$	grama por miligrama
$g\text{ mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$	grama por miligrama por minuto
$g\text{ mg}^{-1}\text{ min}^{-1/2}$	grama por miligrama por meio minuto
GO	Goiás
h	hora
H	hidrogênio
HCl	ácido clorídrico
Hg	mercúrio
HNO_3	ácido nítrico
H_2SO_4	ácido sulfúrico
ILZSG	International Lead Zinc Study Group
IUPAC	International Union Pure and Applied Chemistry
IV	espectroscopia do infravermelho
$J\text{ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	Joule por mol por Kelvin
K	Kelvin
KBr	brometo de potássio
KCl	cloreto de potássio
K_d	coeficiente de distribuição termodinâmico
K_F	capacidade de adsorção pelo modelo de Freundlich
kg	quilograma
$kg\text{ ha}^{-1}$	quilograma por hectare
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	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo modelo de Langmuir
kV	quilovolt
K_1	constante de velocidade pelo modelo pseudoprimeira ordem
K_2	constante de velocidade pelo modelo pseudossegunda ordem
L	litro
ln	logaritmo neperiano
log	logaritmo
MEV	microscopia eletrônica de varredura
m	massa
mg	miligrama
mg g^{-1}	miligrama por grama
mg kg^{-1}	miligrama por quilograma
mg L^{-1}	miligrama por litro
min	minuto
min^{-1}	por minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
Mn	manganês
mol g^{-1}	mol por grama
mol L^{-1}	mol por litro
$\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$	mol ao quadrado por Joule ao quadrado
M.S.	Ministério da Saúde
n	intensidade de adsorção e heterogeneidade do adsorvente pelo modelo de Langmuir
NaOH	hidróxido de sódio
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	citrato de sódio
Ni	níquel
nm	nanômetro
n°	número
nox	número de oxidação
O-H	hidroxila

P.A.	para análise
Pb	chumbo
pH	potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	ponto de carga zero
pK _{hidrólise}	potencial de hidrólise
Q _d	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
Q _{eq}	quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q _{eq} (exp.)	valor experimental da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q _{eq} (calc.)	valor calculado da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
q _m	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir
Q _t	quantidade adsorvida no tempo t
R	constante universal dos gases
R ²	coeficiente de determinação
rpm	rotação por minuto
t	tempo
T	temperatura
Th	tório
vs	versus
Zn	zinco
U	urânio
UEL	Universidade Estadual de Londrina
V	volume
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
%	porcentagem
°C	graus Celsius
<	menor
>	maior

ε

potencial de Polanyi

RESUMO

Devido a intensa poluição das águas, a busca por alternativas que propiciem a remediação dos recursos hídricos contaminados faz-se necessária, por isso o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade do uso da torta de sementes de *Crambe abyssinica* Hochst (crambe) como bioissorvente na remoção dos metais pesados tóxicos cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) presentes em águas. A biomassa de crambe foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os resultados demonstraram estrutura favorável para adsorção tanto pela morfologia irregular apresentada pelo MEV, quanto pelos grupos funcionais indicados pelo IV. Na determinação do pH_{PCZ} o resultado obtido foi de 5,5, indicando que para a adsorção de cátions é favorável em soluções com pH acima do pH_{PCZ} . Para verificação das condições ótimas para os estudos de adsorção, foram avaliados os seguintes fatores: o efeito da variação da massa do bioissorvente (200 a 1200 mg), pH da solução (5,0; 6,0 e 7,0) e tempo de contato (20 a 180 min). Os resultados indicaram que a melhor massa para os estudos dos três metais (Cd, Pb e Cr) foi de 400 mg. Para o estudo de pH, as soluções com pH 6,0 propiciaram a melhor adsorção de Cd e Cr, enquanto que para o Pb o melhor pH foi 7,0. No estudo cinético, o equilíbrio do sistema foi atingido em aproximadamente 60 min para o Cd, 20 min para Pb e 80 min para Cr. Determinadas as condições ideais, estudos foram realizados para a construção das isotermas, variando-se a concentração dos metais de 10 a 90 mg L⁻¹. Os melhores ajustes tanto para Cd, Pb e Cr seguiram os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R), descrevendo uma adsorção em multicamadas e de natureza química, confirmada ainda pelo modelo de pseudosegunda ordem. O valor estimado da quantidade máxima (q_m) de Cd adsorvida por massa do bioissorvente foi de 19,342 mg g⁻¹, para o Cr 6,807 mg g⁻¹ e para o Pb não foi possível determinar este parâmetro devido a não linearidade apresentada pelo modelo. A influência da temperatura foi estudada para determinação dos parâmetros termodinâmicos, para isso, utilizando as condições ótimas variou-se a temperatura em 25 a 65 °C. Os valores positivos de ΔH e ΔS indicaram processo endotérmico e aleatoriedade do sistema, respectivamente. Somente o metal Pb obteve ΔG negativo, referindo-se a uma adsorção espontânea. A porcentagem de remoção dos íons foi de: Pb 97%, Cd 76% e Cr 45%. Na dessorção, apenas o metal Cd pôde ser satisfatoriamente recuperado. Utilizando as mesmas condições empregadas para o bioissorvente crambe, estudos comparativos de adsorção e dessorção foram efetuados utilizando carvão ativado comercial. Diante dos resultados e sabendo que a torta das sementes de crambe é um coproduto disponível em larga escala e que não sofreu nenhum tratamento prévio, verificou-se a alta aplicabilidade desse material como bioissorvente no tratamento de águas contaminadas com Cd, Pb e Cr, sendo uma alternativa viável para diminuição dos impactos ambientais, por se tratar de um coproduto e desta forma constitui-se um material natural e sustentável.

Palavras-chaves: bioissorção, *Crambe abyssinica* Hochst, cádmio, chumbo, cromo

ABSTRACT

Due to the intense pollution of the waters, is necessary the search for options which provide the remediation of the contaminated hydric resources, therefore the objective of this work was to evaluate the cake of crambe seeds (*Crambe abyssinica* Hochst) as a biosorbent in the removal of toxic heavy metals cadmium (Cd), lead (Pb) and chromium (Cr) in waters. The biomass was characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and determination of the point of zero charge (pHpzc). The results demonstrate a favorable structure for the adsorption both by irregular morphology presented by SEM and by the functional groups indicated by IR. The result assigned by the pHpzc test of 5.5, the adsorption of cations the pH of the solution must be higher than the pHpzc. For the verification of the optimal conditions for the adsorption tests, the following factors were evaluated: variation effect of the biosorbent mass (200 to 1200 mg), pH of the solution (5.0, 6.0 and 7.0) and contact time (20 to 180 min). The results indicate that the best mass for the studies of the 3 metals (Cd, Pb and Cr) was of 400 mg. For the pH test, the solutions with pH 6.0 provided the best adsorption of Cd and Cr, while for the Pb the best pH was 7.0. In the kinetic study, the equilibrium was achieved in approximately 60 min for the Cd, 20 min for the Pb and 80 min for the Cr. After determined the ideal conditions, tests were performed for the construction of the isotherms, ranging the concentration of the metals from 10 to 90 mg L⁻¹. The bests adjusts for Cd, Pb and Cr followed the models of Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R), describing a multilayer adsorption and with chemical nature, still confirmed by the pseudo second-order test. The estimated value of the maximum capacity of adsorption by biosorbent mass (q_m) for Cd was 19.342 mg g⁻¹, for Cr 6.807 mg g⁻¹ and for Pb was not possible to determinate this parameter due to the non-linearity presented. The influence of the temperature was studied for the determination of the thermodynamic parameters, which was performed using optimal conditions ranging temperature from 25 to 65 °C. The positive values of ΔH e ΔS indicate a endothermic process and a randomness system, respectively. Only for the Pb was found negative ΔG , referring to a spontaneous adsorption. The percentage of removal of the ions was of: Pb 97%, Cd 76% e Cr 45%. In the desorption, only the Cd was able to be successfully recovered. Using the same conditions applied for the biosorbent crambe, comparative tests of adsorption and desorption were performed using commercial activated coal. By the obtained results and knowing that the cake of crambe seeds are a byproduct available in high scale and which did not undergone any previous treatment, was verified high applicability of this material as biosorbent in the treatment of contaminated waters with Cd, Pb and Cr, presenting itself as a viable alternative for the decrease of the environmental impacts, because it's a byproduct and it present itself as a natural and sustainable material.

Key-words: biosorption, *Crambe abyssinica* Hochst, cadmium, lead, chromium

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas, cujas sementes contém cerca de 36 a 38% de óleo não comestível, o que faz com que sua utilização seja destinada à indústria química, e, atualmente, devido a facilidade de cultivo e as boas características apresentadas pelo óleo, representa uma excelente alternativa para complementar a matriz de óleos vegetais para a produção de biodiesel (PITOL et al. 2010).

A grande quantidade de coproduto obtido a partir da extração do óleo das sementes de crambe (torta), não pode ser utilizada na alimentação animal de não ruminantes, devido a presença de glucosinolatos que causa danos no sistema digestório, mas, recentemente, um estudo demonstrou a viabilidade desse material na adsorção de corantes em efluentes contaminados (OLIVEIRA et al., 2009).

A utilização de resíduos agroindustriais na remoção de poluentes em recursos hídricos, conhecida como biossorção, tem sido o centro de grande interesse (FENG et al., 2011), porque providencia importantes vantagens como o baixo custo do material biossorvente, reciclagem de um resíduo natural e uma alternativa para remediação de águas contaminadas com produtos químicos, diminuindo assim os impactos ambientais (LEZCANO et al., 2011).

Não é surpresa que a preocupação com os recursos hídricos contaminados por produtos químicos esteja se tornando um dos principais focos de interesse público mundial (FERNANDES et al., 2011), visto que as demandas pela água estão se tornando cada vez maiores, sob o impacto do crescimento acelerado da população e do seu maior uso, imposto pelos padrões de conforto e bem-estar da vida moderna (REBOUÇAS et al., 2002).

Dentre os poluentes, os metais pesados são os mais preocupantes, já que vários processos têm produzido resíduos ricos nesses elementos, tais como mineração e fundição, produção de energia e combustível, aplicações de fertilizantes e pesticidas, indústria metalúrgica, galvanoplastia, eletrólise, fotografias, fabricação de aparelhos elétricos, etc. (WANG e CHEN, 2009), além dos metais apresentarem toxicidade por não degradarem-se de forma natural e acumularem-se nos tecidos vivos, causando vários distúrbios e doenças (IBRAHIM et al., 2010; PEHLIVAN et al., 2008; HORSFALL et al, 2003). Assim, o metal

está tornando-se um recurso escasso e também um agravante para poluição ambiental, ameaçando não só a saúde humana, mas de todo o ecossistema (WANG e CHEN, 2009).

Dos metais pesados tóxicos, o cádmio (Cd) é considerado um dos mais perigosos, sendo classificado como um elemento carcinógeno, além de causar hipertensão, perda de peso e lesões nos ossos (FAROOQ et al., 2011). O chumbo (Pb) representa um dos metais mais utilizados mundialmente, principalmente para produção de baterias, o que favorece a sua introdução nos efluentes aquáticos e devido a sua toxicidade, causa alterações no organismo como anemia, problemas renais e até deficiência mental (PEHLIVAN et al., 2009; GUNDOGDU et al., 2009). Outro metal muito utilizado atualmente é o cromo (Cr), que apesar de, em nível de traço, ser tido como essencial, devido a sua ampla utilização e diferentes estados de oxidação que apresenta, é considerado tóxico, pois pode inibir vários sistemas enzimáticos dos organismos vivos (ANIRUDHAN e RADHAKRISHNAN, 2007).

Diante disto, muitos estudos têm sido conduzidos para determinar o melhor método para remoção de metais pesados em água e normalmente usa-se: precipitação química, troca iônica, deposição eletroquímica, extração por solvente e adsorção com carvão ativado (IBRAHIM et al., 2010). Porém, esses métodos muitas vezes possuem elevado custo ou são ineficientes em concentrações menores que 100 mg L^{-1} (BORBA, 2006; OLIVEIRA et al., 2008).

Desta forma, a busca por materiais alternativos que possibilitem a recuperação de efluentes contaminados é de grande importância e nos últimos anos, a adsorção é aceita como um dos processos mais apropriados para a purificação de água e de descartes aquosos (HO e MCKAY, 1998), principalmente quando usa-se materiais alternativos para remoção do poluente.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade do uso da torta de sementes de *Crambe abyssinica* Hochst como biossorvente alternativo na remoção dos metais pesados tóxicos Cd, Pb e Cr de águas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Crambe abyssinica* Hochst

O *Crambe abyssinica* Hochst, conhecido como crambe, pertencente à família das crucíferas, tem despertado grande interesse devido ao teor de óleo presente nas suas sementes, sendo um total entre 36 a 38% (PITOL et al., 2010).

Esta espécie nativa da região mediterrânea da Etiópia à Tanzânia (FALASCA et al., 2010), trata-se de uma planta herbácea anual, com aproximadamente 1 m de altura, com haste ramificada e folhas ovais assimétricas entre 10 cm de comprimento e 7,6 cm de largura (Figura 1). Suas flores são amarelas ou brancas e localizam-se nos longos racemos, produzindo um grande número de sementes pequenas. Cada fruto contém uma única semente esférica, de cor verde ou marrom esverdeado. O tamanho da semente varia consideravelmente no diâmetro de 0,8 a 2,6 mm, sendo influenciado pelo número de sementes por planta, fertilidade do solo e incidência de chuva (DESAI et al., 1997).

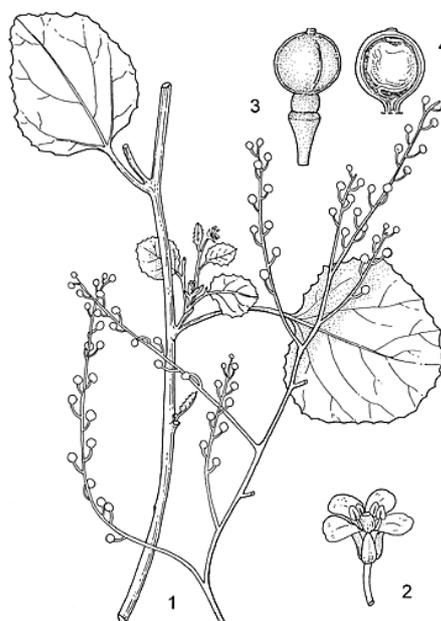


Figura 1: Planta de crambe: 1) parte inferior e superior da planta em fase de frutificação; 2) flor; 3) fruto; 4) corte longitudinal da parte superior do fruto.

Fonte: www.prota.org

Além do teor lipídico, a semente de crambe apresenta cerca 22% de fibras brutas, entre celulose e hemicelulose e 27 a 35% de proteínas (CARLSON et al., 1996). O pericarpo, que continua aderido às sementes após a colheita, representa de 25 a 30% do peso total do fruto e apresenta conteúdo de 40% de lignina e 41% de celulose (GASTALDI et al., 1998).

O óleo de crambe possui aproximadamente 55 a 60 % de óleo erúxico, um ácido graxo de cadeia longa que tem alto valor industrial, sendo que os seus derivados estão presentes em uma variedade de aplicações, incluindo lubrificantes, produção de aditivos, polímeros, base para tintas e revestimentos. No setor agrícola, pode ser usado como adjuvante em aplicações de herbicidas, fungicidas e inseticidas, substituindo o óleo mineral (PITOL et al., 2010; WANG et al., 2000).

O óleo de crambe não é comestível e ultimamente vislumbram-se as boas características dessa cultura em ser voltada à produção de biodiesel, o que se faz importante, já que cada vez mais busca-se alternativas de materiais adequados para a produção de energia renovável, visto que grande parte do biodiesel é produzido a partir de óleos comestíveis, o que pode levar a um desequilíbrio entre oferta e demanda dessas matérias primas (FALASCA et al., 2010; GUI et al., 2008).

Os materiais viáveis para a produção de biodiesel devem ser disponíveis em larga escala, ter baixo custo e utilizar as mesmas técnicas praticadas no local de produção.

Nesse cenário, o crambe é uma ótima opção, pois pode chegar a quatro ciclos de produção por ano, já que um ciclo tem aproximadamente 80 a 105 dias, e produzir entre 1200 a 2000 kg ha⁻¹ de grãos por colheita, apesar de relatos de 3000 kg ha⁻¹ nos Estados Unidos e Europa (MEAKIN, 2001; PITOL et al., 2010). O crambe também destaca-se por sua boa adaptação, tolerância a déficit hídrico (WANG et al., 2000; PITOL et al., 2010) e a exposição a metais pesados (PAULOSE et al., 2010), rusticidade climática e é resistente a pragas e doenças, o que confere facilidade de produção a essa cultura (WANG et al., 2000; PITOL et al., 2010). Além disso, o cultivo mecanizável emprega os mesmos equipamentos utilizados para as tradicionais culturas de grãos, maximizando o uso das máquinas e equipamentos. Outra vantagem é que por ser uma cultura de inverno, a produção de crambe tem despertado o interesse de produtores de soja, sendo mais uma opção para a safrinha e rotação de culturas (PITOL et al., 2010).

No Brasil, o plantio de crambe alcançou mais de 10.000 ha em 2009, destacando-se o sudeste de Goiás e o sul de Mato Grosso do Sul (FERREIRA E SILVA, 2011).

Da extração do óleo das sementes de crambe obtém-se a torta como coproduto. Os valores de proteína bruta da torta, cerca de 45 a 58% (ANDERSON et al., 1993), implicam-no como alternativa às fontes tradicionais de proteínas para animais ruminantes, no entanto, para animais não ruminantes, como suínos e aves, não é recomendado, pois além de apresentar características não palatáveis, contém glucosinolatos, na ordem de 8 a 10% em massa de semente, que no sistema digestório são transformados em substâncias tóxicas que podem causar danos (PITOL et al., 2010; GASTALDI et al., 1998; CARLSON et al., 1995; OPLINGER et al., 1991).

Segundo Souza et al. (2009) as informações sobre o coproduto de crambe são escassas, por ser uma espécie ainda pouco conhecida e sem uma cadeia produtiva estabelecida no Brasil. Desta forma, faz-se necessária a avaliação da viabilidade desse material para a definição de seus usos potenciais.

Recentemente, estudos exibiram resultados eficientes do emprego da torta de crambe como adsorvente alternativo na remoção de corante em soluções aquosas (OLIVEIRA et al., 2009), entretanto, até o momento, não há informações sobre esse material no uso como bioissorvente para outros poluentes.

2.2 Coprodutos agrícolas como bioissorventes

A ampla biodiversidade encontrada no Brasil faz com que este possua grande variedade de coprodutos agroindustriais. Dentre os exemplos desse tipo de material, figuram aqueles derivados de atividades tais como as indústrias de papel e celulose (sepilho, maravalhas e cavacos desclassificados de eucalipto e pinus), serrarias (serragem), usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana), unidades de produção agrícola geradoras de resíduos de culturas como palhas, sabugos, cascas (RAMOS, 2000), além dos provenientes da produção de biodiesel, que tem como coprodutos as tortas ou farelos, produzidos a partir da extração do óleo vegetal de sementes.

Os coprodutos de origem vegetal podem ser processados de diferentes maneiras. Com exceção a algumas tortas que podem ser comercializadas, por possuírem aplicações na alimentação humana e animal, e de uso na indústria química, como as tortas de soja, canola e girassol (NUNES, 2009), muitas vezes os coprodutos são vistos como um problema da produção, sendo queimados, dispostos na agricultura ou em aterros inadequados, acarretando

o desprendimento de chorume o que os tornam um problema ambiental (ABDALLA et al., 2008; MIMURA et al., 2010).

A busca por alternativas para o uso dos coprodutos agroindustriais impulsionou nos últimos anos a pesquisa sobre a utilização dessas biomassas para a remediação de ambientes contaminados pelo processo de adsorção.

Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis. Entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo, como é o caso do carvão ativado, que é o material mais popular usado como adsorvente, sendo muito eficiente, mas a sua ampla utilização para o tratamento de efluentes em grande escala é limitada devido ao seu custo (DEBRASSI et al., 2011; IBRAHIM et al., 2010).

No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização do processo de adsorção, fontes alternativas têm sido investigadas, como uso de coprodutos, os quais são biossorventes eficientes de baixo custo (MIMURA et al., 2010).

No Brasil, algumas pesquisas recentes têm comprovado a viabilidade de coprodutos na remoção de metais pesados em efluentes contaminados (Tabela 1):

Tabela 1: Coprodutos produzidos no Brasil e utilizados como biossorventes de metais pesados

Biossorventes	Metal(is) pesado(s)	Autor(es)
Amêndoas de Baru	Ni	Mosqueta et al. (2011)
Casca de banana	Cu	Albarelli et al. (2011)
Bagaço de cana	Cu	Dos Santos et al. (2011)
Bagaço de cana	Pb	Dos Santos et al. (2010)
Casca de arroz	Cu, Al, Ni, Zn	Mimura et al. (2010)
Cascas de banana	U	Boniolo et al. (2010)
Cascas de carangueijo	Fe	Porpino (2009)
Fibras de coco	U, Th, Pb, Zn, Ni	Monteiro (2009)
Casca de noz pecã	Cu, Mn, Pb	Vagheti et al. (2009)
Bagaço de caju	Cu, Ni, Zn, Pb, Cd	Moreira et al. (2009)
Bagaço de laranja	Pb, Cu, Zn, Ni	Montanher (2009)
Casca de pinhão	Cr ⁶⁺	Vagheti et al. (2008)
Serragem de madeira	Cd e Cu	Rodrigues et al. (2006)
Farelo de arroz	Cd, Cu, Pb, Zn	Montanher et al. (2005)

Diferentes tipos de biomassa podem ser usadas como biossorventes para sequestrar contaminantes tóxicos de águas e efluentes, como: bactérias, algas, fungos, derivados de plantas e animais (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004). No entanto, apesar de muitos materiais biológicos removerem metais pesados, somente aqueles com capacidade suficientemente alta e seletividade de ligar metais, são convenientes para um processo de biossorção (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

2.3 Metais pesados tóxicos

A expressão “metal pesado” aplica-se aos elementos químicos que tem massa específica maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20 (GONÇALVES Jr. et al., 2000). Como substituto do termo “metais pesados”, Duffus (2002) coloca que ultimamente tem-se utilizado a denominação “elementos traço” para caracterizar metais em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos.

Os metais pesados ou elementos traço constituem uma classe na qual muitos são tóxicos para os seres vivos. Mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsênio (As) apresentam maiores riscos ambientais em razão de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição. Além desses, outros como manganês (Mn), zinco (Zn), cromo (Cr) e cobalto (Co), que são considerados essenciais por permitirem o funcionamento de algumas rotas metabólicas, também podem representar riscos ao ambiente, produzindo efeitos tóxicos em concentrações elevadas (GONÇALVES Jr. et al, 2009; BAIRD, 1999).

No processo natural, os metais entram no ambiente devido ao intemperismo das rochas, lixiviação de solos e atividade vulcânica. Os metais presentes em minerais e rochas são geralmente formas inofensivas e tornam-se potencialmente tóxicos apenas quando dissolvem-se na água (AGUIAR et al., 2002), o que torna a contaminação da água com os metais pesados uma das poluições que têm trazido grande preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição (OLIVEIRA et al., 2001).

A maior parte da carga de metal é transportada por água em estado dissolvido ou particulado e atinge o oceano por meio de rios ou escoamento pelo solo. Por outro lado, os seres humanos, contribuem expressivamente para a introdução de metais no ambiente devido a uma variedade de atividades, incluindo mineração, queima de combustíveis fósseis,

atividades agropecuárias e eliminação de resíduos industriais (NAJA et al., 2010; AGUIAR et al., 2002).

Um dos maiores problemas apresentados por esses elementos com relação aos seus efeitos sobre os organismos, é que esses não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, ao contrário, são acumulados no ecossistema e transferidos para o conjunto de seres da cadeia alimentar (YALÇINKAYA et al., 2002).

A contaminação por metais pesados tóxicos nos animais ocorre devido a inalação, penetração cutânea ou ingestão de águas e alimentos, esta última causada principalmente pela capacidade das plantas em bioacumular esses elementos em altas proporções (MORILLO et al., 2002).

O acúmulo de metais pesados nos tecidos vegetais provoca modificação em vários processos metabólicos da planta, como a redução na taxa fotossintética líquida, acarretando em diminuição no crescimento e na produtividade, diminuição na concentração de carboidratos solúveis totais, e ainda, um declínio significativo na concentração de proteínas e atividades enzimáticas, sugerindo uma possível interferência de íons metálicos na síntese de proteínas (ALMEIDA et al., 2007).

Nos animais, os metais pesados tóxicos atuam em reações altamente específicas, enzimáticas em sua maioria e alterações no sistema que envolve estas reações, resultando em efeitos negativos. No caso das metaloenzimas, sua estrutura dimensional é alterada se um metal intruso se liga ao seu sítio ativo, o que impede aquela ação enzimática (BUENO, 2007).

Desta forma, há a preocupação dos países em definir as concentrações de metais pesados que possam ocorrer em solos, águas e alimentos diversos, diminuindo assim o risco de intoxicações pela ingestão dos mesmos (GONÇALVES Jr. et al., 2000), além da busca por novas técnicas que permitam a remediação de locais contaminados.

2.3.1 Cádmio

O Cd é um elemento relativamente raro e não é encontrado na natureza em estado puro. Ele está associado principalmente a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu. Não obstante a este fato, sua primeira purificação ocorreu em 1817, mas somente após 50 anos suas aplicações industriais começaram a ser difundidas (BURGUERA et al., 1998; CARDOSO e CHASIN, 2001).

As propriedades metalúrgicas deste elemento químico foram evidenciadas destacando-se a alta resistência a corrosão e a sua aplicação no processo de galvanização, mas outras aplicações também destacam-se, como seu emprego na fabricação de ligas leves, pigmentos, plásticos e baterias Ni-Cd (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011; BURGUERA et al.; 1998 SALGADO, 1996).

Apesar da sua ampla utilização, o Cd é considerado um elemento altamente tóxico e descrito como um dos metais pesados mais perigosos de todos, exercendo efeitos sobre os rins, o sistema esquelético e sistema respiratório dos seres humanos, além de ser classificado como carcinógeno (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011; STRUMYLAITE et al., 2011).

Dentre as atividades antropogênicas que liberam Cd no ambiente, destacam-se as descargas atmosféricas devido a operações industriais, vazamentos de aterros sanitários e locais contaminados, uso de lodos de esgoto e fertilizantes na agricultura. Mas uma grande fonte de poluição de cádmio é a queima de combustíveis fósseis, na incineração de resíduos sólidos urbanos e nas emissões de fundições de Cu, Pb e Zn (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

Diante dos fatores de exposição ao Cd, a ingestão de água e alimentos contaminados com esse elemento é o fator mais crítico (VAHTER et al., 1996), visto que os alimentos de origem vegetal, como leguminosas e cereais, que são os mais consumidos mundialmente, contribuem com a maior proporção na ingestão de cádmio, já que sua concentração aumenta durante o desenvolvimento da planta (CHASIN e CARDOSO, 2003). Outra fonte curiosa de contaminação por Cd é a fumaça de cigarro, sendo que o organismo de fumantes tem duas vezes mais cádmio que os de não fumantes (BERTIN e AVERBECK, 2006).

2.3.2 Chumbo

O Pb é o metal pesado tóxico presente em maior quantidade na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg kg⁻¹ (PAOLIELLO e CHASIN, 2001), sendo assim, está entre os metais mais utilizados mundialmente, na escala de: Fe > Al > Cu > Zn > Pb (ILZSG, 2011).

As taxas de emissão natural de Pb são decorrentes de emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e das névoas aquáticas. Mas as atividades humanas são as principais responsáveis pela liberação deste elemento no ambiente (WHO, 1995; ATSDR, 1993).

De acordo com as estimativas do International Lead Zinc Study Group – ILZSG (2011), cerca de 4,3 milhões de toneladas de Pb foram produzidos somente no ano de 2010, sendo que o principal consumo de Pb é para baterias ácidas de chumbo.

Padrões de utilização final média de Pb nos últimos cinco anos estão ilustrados na Figura 2.

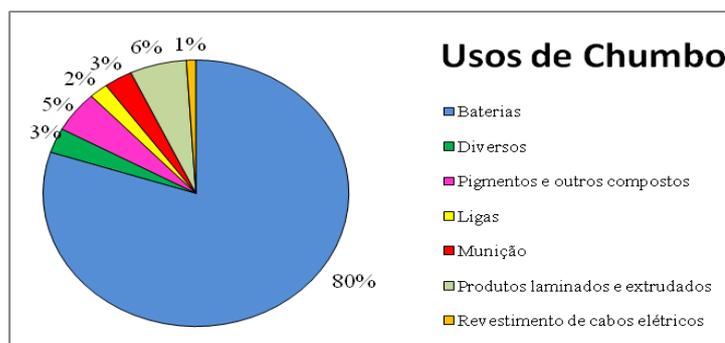


Figura 2: Utilização do metal chumbo no setor produtivo

Fonte: ILZSG, 2011

O Pb é um metal bastante versátil quanto ao seu emprego em produtos industriais, sendo que pode ser endurecido por meio da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais, além de ser capaz de formar vários compostos empregados na indústria química (KREUSH, 2005).

Devido a versatilidade e a ampla utilização de Pb e seus compostos, esse metal é encontrado poluindo o solo, a água e o ar, o que provoca a contaminação dos seres vivos (Figura 3), devido ao seu efeito bioacumulativo, associado a toda cadeia trófica.

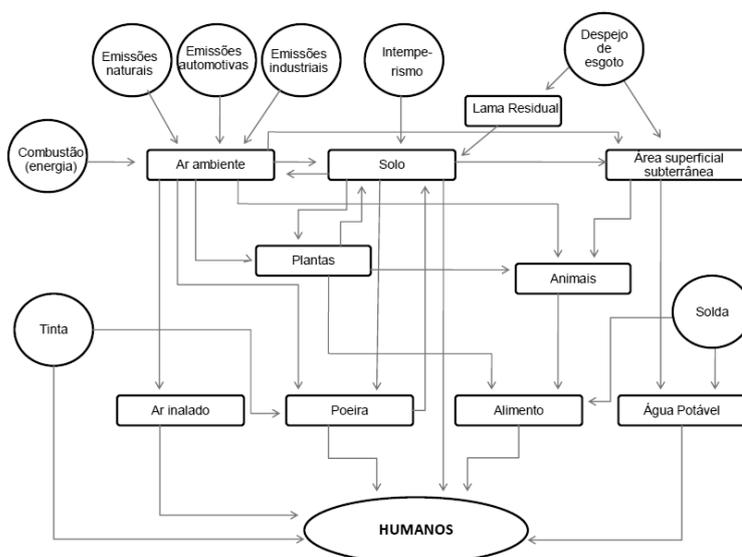


Figura 3: Rotas do Pb²⁺ na exposição humana

Fonte: Adaptado de WHO, 1995

No organismo o Pb acumula-se principalmente nos ossos, cérebro, rins e músculos, podendo causar muitas doenças graves, como anemia, doenças renais, distúrbios nervosos, infertilidade feminina e até a morte. Os mecanismos de toxicidade deste elemento envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas, sendo o processo irreversível (GOLIN, 2007; MOREIRA e MOREIRA, 2004; LO et al., 1999).

2.3.3 Cromo

O amplo uso Cr tem transformado esse metal em um sério poluente do ar, solo e água (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011). Cerca de 70% da produção de Cr é usado em ligas, incluindo aço inoxidável e 15% em processos químicos industriais, principalmente no curtimento de couro, pigmentos, eletroquímica e em torres de resfriamento (CERVANTES et al., 2001).

Mas a questão da contaminação por Cr não é um problema que restringe-se aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas é também um problema ambiental como pode ser observado na Figura 4 (FERREIRA, 2002).

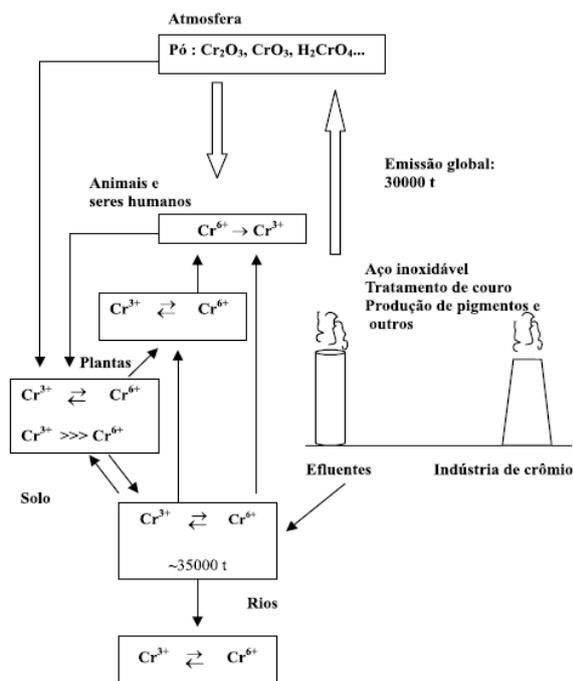


Figura 4: Representação esquemática da liberação de cromo no ambiente.

Fonte: Ferreira (2002).

Como visualizado na Figura 4, os íons de Cr são encontrados em diferentes estados de oxidação, sendo as formas trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}) os estados que mais prevalecem na natureza e, conseqüentemente, os que estão mais presentes em efluentes aquáticos (WHO, 1988).

A toxicidade do Cr depende do seu estado de oxidação. Enquanto o Cr^{3+} é relativamente estável e imóvel, o Cr^{6+} move-se facilmente através dos solos e ambientes aquáticos sendo um forte agente oxidante capaz de ser absorvido até mesmo pela pele, sendo considerado uma espécie carcinogênica (KUMRAL, 2007, SMITH e GADD, 2000; ATDSR, 2000).

A dose letal do Cr^{6+} está entre 50 e 100 mg kg^{-1} , valor esse muito inferior quando comparado com a forma trivalente, cujos valores situam entre 1900 e 3300 mg kg^{-1} (FROIS et al., 2011).

Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade, seja a grande 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 (ATSDR, 2000).

Diferentemente do cromo hexavalente, o Cr^{3+} é considerado um elemento essencial, requerido principalmente para o metabolismo de carboidratos, envolvido na manutenção dos níveis de glicose e em menor grau para o metabolismo protéico e lipídico (STOEKER, 1999; ANDERSON, 1998), sua deficiência pode causar riscos associados com a diabetes e doenças cardiovasculares (BARAN, 1986).

No entanto, o Cr^{3+} pode se tornar especialmente tóxico para os seres humanos, já que sua acumulação nos tecidos pode inibir vários sistemas enzimáticos dos organismos vivos e também afetar a ecologia do meio ambiente quando presente em grande escala (ANIRUDHAN e RADHAKRISHNAN, 2007).

Apesar destas diferenças em função do estado de oxidação, uma vez liberados nos ecossistemas, as espécies de Cr^{3+} e Cr^{6+} podem sofrer reações de oxidação-redução que, dependendo da composição do meio, podem converter uma espécie na outra. O Cr^{6+} é reduzido no solo à forma de Cr^{3+} principalmente por meio de reações que envolvem matéria orgânica, Fe^{2+} e sulfuretos, enquanto que a oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} é mediada por óxidos de manganês (GARDEA-TORRESDEY et al., 2005; MAHADAVI et al., 2011), alternância esta que não garante a perpetuidade da segurança inerente à espécie mais inócua.

2.4 Poluição dos recursos hídricos com metais pesados tóxicos

Os íons metálicos mais comumente encontrados nos efluentes são: Cr, Ni, Mn, Hg, Cd, Pb, Cu e Zn (AYYAPPAN et al., 2005). A introdução desses elementos na água promove a desapropriação desse recurso para o consumo em função da alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações, ocasionando sérios transtornos à saúde humana e ao meio ambiente (IBRAHIM et al., 2010; PEHLIVAN et al., 2008).

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

Diante disto, pode-se observar que a qualidade das águas vem sendo degradada de uma maneira alarmante e esse processo pode logo ser irreversível, sobretudo nas áreas mais densamente povoadas dos países emergentes, como o Brasil (SCHWARZENBACH et al., 2006).

Conforme Bueno (2007), apesar de se conhecer as características cumulativas dos metais pesados e seus efeitos tóxicos no organismo, ainda não foi determinada a quantidade diária exata de metal que uma pessoa pode tolerar sem apresentar qualquer modificação em seu estado de saúde.

Para tentar minimizar os danos causados pela presença de metais pesados tóxicos, existem algumas Legislações no Brasil que estabelecem os limites máximos prescritos para o desempenho desses elementos nos sistemas aquáticos.

Desde 1934 o Brasil possui Legislação Federal (Código das Águas), com matérias para disciplinar o aproveitamento das águas subterrâneas, sendo que após meio século de aplicação desta Lei, o surgimento de conflitos em torno da disponibilidade e qualidade dos mananciais hídricos levou a sociedade a cobrar novos arranjos legais, tanto na esfera federal como estadual, para melhor gerenciamento desses recursos (SANTOS e OLIVEIRA, 2007).

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

No ano de 1986, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu a Resolução nº 20, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 1986), mas essa resolução foi revogada pela Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005).

O Ministério da Saúde (M.S.) também estipulou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano, mas somente em dezembro de 2000, por meio da Portaria nº 1.469 (BRASIL, 2000). A partir desta portaria, advém outra, a Portaria nº 518/2004 do M.S. de 25/03/2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004).

A Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a Portaria nº 518 do M.S. objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental, contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro.

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

Na Tabela 2, pode-se comparar os valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr tanto para Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA quanto para a Portaria nº 518 de 2004 do M.S. em águas de Classe 3, que são aquelas destinadas ao abastecimento para o consumo humano.

Tabela 2: Valores máximos permitidos de Cd, Pb e Cr em águas doces segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (Classe 3) e Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (M.S.)

Metais Pesados Tóxicos	CONAMA nº 357 (2005)	Portaria nº 518 M.S. (2004)
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
	Águas Doces	Padrão Potabilidade
Cd	0,01	0,005
Pb	0,033	0,01
Cr	0,05	0,05

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

Apesar de haver o conhecimento das legislações mencionadas acima, os íons metálicos são adicionados ao fluxo de água numa concentração muito maior do que os limites prescritos pelos órgãos de proteção, conduzindo assim perigos a saúde e degradação ambiental (SUD et al., 2008).

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

2.4.1 Remediação dos recursos hídricos contaminados com metais

Processos físicos e químicos são extensivamente estudados para tentar remover os metais pesados de efluentes, entre eles: adsorção, coagulação, precipitação química, osmose reversa, oxidação e redução, deposição eletroquímica, separação por membrana e uso de resinas poliméricas na troca-iônica (WITEK-KROWIAK et al., 2011; IBRAHIM et al., 2010; CHAKRAVARTY et al., 2010; LI et al., 2010).

No entanto, muitos desses processos são restritos, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas, por inviabilidade técnica e/ou econômica, incompleta remoção dos metais pesados, baixa seletividade e ainda pode estar associada com a geração de resíduos secundários (WITEK-KROWIAK et al., 2011; RODRIGUES et al., 2006; VOLESKY, 2004).

Alguns dos métodos mais comumente utilizados para a remoção de metais pesados são: a) Precipitação química: os metais são precipitados devido a uma mudança no pH. Como vantagem apresenta simplicidade no processo e baixo custo, mas tem como desvantagem a dificuldade na separação do metal, produzir lodo tóxico e não ser muito efetivo (ZOUBOLIS et al., 2004; RIZK et al., 2007; FERREIRA FILHO et al., 2009); b) Tratamento eletroquímico: consiste na passagem de corrente elétrica através do adsorvente, desestabilizando o metal, que precipita. Tem como vantagem a possibilidade da recuperação dos metais e como desvantagem pode-se citar: aplicável somente para altas concentrações do metal, sensível para condições específicas, a presença de certos compostos interfere e possui custo elevado (ZOUBOLIS et al., 2004); c) Oxidação e redução química: são reações que transferem elétrons entre substâncias, fazendo com que o número de oxidação (nox) de uma substância aumente, enquanto o nox de outra substância diminui. O produto deste processo é o óxido do metal presente, o qual precipita facilmente na solução (LAVARDA, 2010). A desvantagem do processo é que requer agentes químicos (ZOUBOLIS et al., 2004) como: ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro e dióxido de cloro (MOURA, 2006); d) Osmose reversa: trata-se de uma técnica que utiliza uma força maior que a osmótica sobre uma solução contaminada, de forma a inverter o fluxo e direcionar o solvente do lado da solução para o lado do solvente puro, ou seja, é um processo no qual a transferência de massa de íons através de membranas é controlada pela difusão (MOURA, 2006). A vantagem é que produz efluente puro (para reciclagem), no entanto é aplicável somente sob altas pressões o que eleva o custo do processo (ZOUBOLIS et al., 2004), assim como a necessidade da utilização de membranas; e) Troca iônica: resinas sequestram os íons por meio de reação química, acumulando-os. Periodicamente, as resinas são regeneradas (reação química reversa) para remover os íons incorporados. A vantagem atribuída é que o processo é efetivo e possibilita a recuperação do metal, no entanto é sensível a presença de outras partículas e as resinas utilizadas possuem custo elevado (ZOUBOLIS et al., 2004); f) Coagulação: é realizado pela adição de um agente floculante como: alumínio e sulfato férrico e ultimamente têm-se alternativas de produtos orgânicos como *Moringa oleifera* Lam e quitosana (LIMA VAZ et al., 2010). Esta técnica tem a finalidade de aglutinar as impurezas que encontram-se em suspensão fina (VIDAL e CAMPOS, 2009); g) Adsorção por trocadores iônicos: Os íons aderem-se a uma superfície sólida. A atração baseia-se geralmente nas cargas eletrostáticas. A vantagem é que adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes e preferível quando a concentração de íons metálicos for baixa ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$) (BORBA,

2006), mas não é muito eficiente para certos materiais, além disso, trocadores iônicos, como é o caso do carvão ativado, possuem custo elevado.

O autor Dermibas (2008) coloca que apesar do emprego já consolidado dos processos convencionais de tratamento de efluentes contaminados, os metais tóxicos são descartados no meio ambiente por razões que vão desde a utilização de processos inadequados (com baixa eficiência para concentrações baixas), até a falta de projetos que sejam economicamente compatíveis à realidade financeira das indústrias geradoras desses poluentes.

A biossorção tem sido proposta como uma alternativa segura e de custo efetivo para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas quando comparado aos métodos convencionais, oferecendo várias vantagens como: alta eficiência na remoção dos íons metálicos, baixo custo do biossorvente, possibilidade da regeneração do biossorvente, além da ampla faixa de condições (pH, temperatura, pressão, agitação) que o processo pode ser operado (FIOL e VILLAESCUSA, 2009; OLIVEIRA et al., 2008; DEMIRBAS 2008; AHAYLA et al., 2003).

2.5 O processo de adsorção

A adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância em uma interface, nesse processo o adsorvato ou adsorbato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é o adsortivo e o material sobre o qual a adsorção ocorre é denominado de adsorvente (Figura 5) (BUTT et al., 2006).

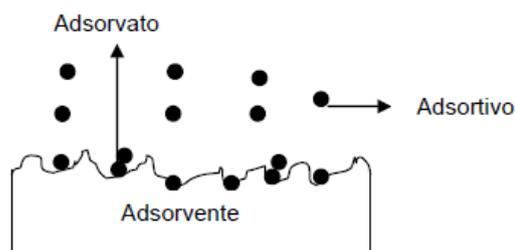


Figura 5: Definição de adsorvente, adsortivo e adsorvato

Fonte: Butt et al. (2006).

O processo de biossorção ocorre em diferentes etapas, onde há uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal, como pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 6.

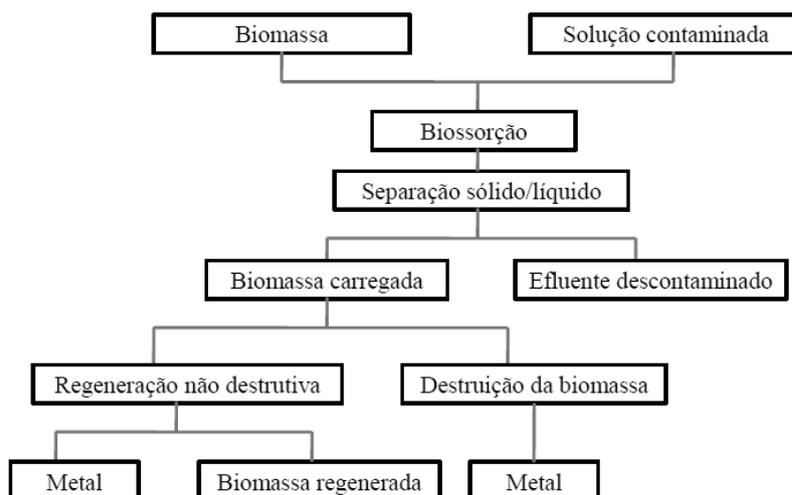


Figura 6: Diagrama esquemático de um processo de bioissorção

Fonte: Adaptado de Luz (2002).

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um bioissorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados à constituição dos materiais. A maioria dos grupos funcionais envolvidos no processo de associação metal/bioissorvente, encontradas nas paredes celulares, são geralmente considerados como estruturas construídas por moléculas de celulose, organizadas em microfibrilas e envolvidas por hemicelulose, lignina e pectina, juntamente com pequenas quantidades de proteínas (WITEK-KROWIAK et al., 2011; DERMIBAS, 2008).

Os biomateriais podem ou não serem pré-tratados química ou fisicamente para um melhor desempenho e/ou adequação para aplicações no processo (FAROOQ et al., 2011; NAJA et al., 2010; GARDEA-TORRESDEY et al., 2004). Os tratamentos físicos para os biomateriais incluem: aquecimento/ebulição, congelamento/descongelamento, secagem e liofilização. Os tratamentos químicos podem ser realizados por meio de lavagem com detergente, tratamentos com ácidos ou bases, reações químicas com uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, além de modificação por radiação (FAROOQ et al., 2011).

Os íons metálicos ficam retidos na superfície do bioissorvente pela ocorrência individual ou simultânea de diversos tipos de processos tais como: quimioissorção ou fisioissorção, quelação, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e ligação covalente (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; BROWN et al., 2000).

O entendimento dos mecanismos pelos quais os biossorventes acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas (PINO, 2005).

2.5.1 Adsorção química e física

Dentro do fenômeno da adsorção podemos distinguir duas diferentes classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química.

Contudo, segundo Volesky (2003), não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção, já que em certos casos, tanto a quimiossorção quanto a fisiossorção podem ocorrer simultaneamente, além de ter situações intermediárias.

Na fisiossorção, as forças de atração, normalmente de Van der Waals, entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida, são muito fracas, o que faz com que as moléculas de adsorbato sejam retiradas da superfície do adsorvente facilmente, sendo o processo completamente reversível e o adsorvente regenerado e utilizado novamente. Esse tipo de adsorção apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, sendo de caráter reversível. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção, normalmente negativos indicam processo exotérmico (ADAMSON e GAST, 1997).

Na quimiossorção são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorbato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes e geralmente, é precedida de adsorção física, desta forma, a quimiossorção é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF et al., 2004).

2.6 Fatores que afetam a adsorção

Muitos fatores e condições experimentais podem influenciar diretamente nas propriedades de um sistema de adsorção. A influência de qualquer fator é estudada por meio

da variação deste durante o processo, enquanto as demais propriedades permanecem constantes.

Conforme Haghseresht et al. (2002), os principais fatores que afetam o processo de adsorção são: a natureza do adsorvente, a natureza do adsorvato e as condições da solução e do processo.

A seguir serão descritos os fatores influentes na adsorção.

2.6.1 Natureza do adsorvente

A estrutura molecular do adsorvente é particularmente importante na coordenação do grau de adsorção (MEZZARI, 2002), pois a biossorção é resultado de interações eletrostáticas e também formações de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais, tais como carbonilas, carboxilas, aminas, amidas, hidroxilas e fosfatos que estão presentes nas biomassas vegetais, devido a estas serem constituídas basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas. Portanto, a identificação desses grupos funcionais, por meio de técnica como espectroscopia do infravermelho, é um parâmetro importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação dos metais na estrutura destes materiais, já que esses são considerados sítios adsorptivos responsáveis pelo processo de biossorção (NGAH et al., 2008; RODRIGUES et al., 2006).

No entanto, Naja et al. (2010), colocam que o papel que qualquer grupo funcional desempenha na ligação com o metal, depende de fatores tais como o número de sítios disponíveis na biomassa e a interação entre o metal e o adsorvente, além da sua acessibilidade e estado químico do elemento em estudo.

O número de sítios disponíveis para o processo de biossorção depende da quantidade do material adsorvente (WITEK-KROWIAK et al., 2011). Sendo assim, a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido enquanto a estrutura dos poros presente no adsorvente limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005).

A utilização de coprodutos de origem vegetal é favorável devido a esses materiais lignocelulósicos serem muito porosos e terem um volume muito alto de superfície livre que permite a acessibilidade de soluções aquosas dos componentes da parede celular, além de serem higroscópicos (PEHLIVAN et al., 2009). Entretanto, estudos atuais têm demonstrado

que sólidos pouco porosos podem também ser utilizados como adsorventes, caso haja interação entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato (OLIVEIRA et al., 2008).

2.6.2 Natureza do adsorvato

As principais características do adsorvato que influenciam a adsorção são: raio iônico, eletronegatividade e potencial de hidrólise (MIMURA et al., 2010).

Compostos com raio iônico menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção é maior (MEZZARI, 2002; MORENO-CASTILLA, 2004).

Quanto a eletronegatividade, segundo Sag et al. (2002) quanto maior a eletronegatividade maior será a interação para adsorção.

A tendência de sofrer hidrólise tem sido observada como o fator mais importante nos processos de adsorção quando envolvendo vários íons metálicos simultaneamente (BAYRAMOGLU e ARICA, 2009; LESMANA et al., 2009), sendo que quanto maior for a tendência a sofrer hidrólise ($pK_{\text{hidrólise}}$), menor será a interação e, conseqüentemente, menor a adsorção.

A Tabela 3 coloca as principais características dos adsorbatos estudados nesse trabalho.

Tabela 3: Constantes relacionados aos metais estudados

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

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

2.6.3 Condições da solução e do processo

2.6.3.1 Influência do pH

O pH é o parâmetro mais importante a ser avaliado na adsorção de íons metálicos, por ser capaz de afetar diretamente a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorvatos (AYYAPPAN et al., 2005).

Valores muito baixos de pH pode causar a protonação dos sítios ativos e consequentemente ocorre a competição entre os cátions e os íons metálicos pelos sítios de adsorção (TOBIN et al., 1984; GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; SCHIMMEL, 2008; FAROOQ et al. 2011), tanto que, o tratamento com ácido é um método para a dessorção de metal (NAJA et al., 2010).

A baixa disponibilidade dos íons metálicos em valores altos de pH (alcalino) é, sobretudo, devido à formação de complexos de hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos, que precipitam (FAROOQ et al., 2011; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987). A precipitação do metal provoca turbidez na solução e não ocorrem interações entre os grupos funcionais presentes no biossorvente e os íons em solução (FAROOQ et al., 2011). Isso geralmente conduz a um erro de interpretação por parte de alguns autores, os quais associam a eficiência da remoção do íon metálico da solução aquosa ao processo de adsorção (MOREIRA et al., 2009).

Outro fato é que para valores extremos de pH, pode ocorrer a danos na estrutura do material adsorvente, podendo ocorrer distorção celular e significativa perda de massa (WITEK-KROWIAK et al., 2011; KUYUCAK e VOLESKY, 1989).

O pH da solução influencia em reações de hidrólise, complexação, precipitação e redox o que afeta a especiação e assim a disponibilidade do metal pesado para biossorção (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; ESPOSITO et al., 2002), por isso a necessidade do estudo do pH para o processo de adsorção.

2.6.3.1.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Devido a presença dos grupos funcionais presentes nos biossorventes de origem vegetal, sabe-se que estes podem se encontrar negativamente carregados, o que favorece a

atração de cátions, como os metais pesados. Por isso, é importante determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes e um dos métodos é identificar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (SCHIMMEL, 2008).

O pH_{PCZ} é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (MIMURA et al., 2010). Por ser um fator de grande influência na adsorção, o pH da solução juntamente com o pH_{PZC} do adsorvente, permitem prever a carga superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se $pH < pH_{PCZ}$, ou negativa, se $pH > pH_{PCZ}$ (PEREIRA et al., 2001).

Desta forma, segundo Kumar e Porkodi (2007), quando o $pH > pH_{PCZ}$, há o favorecimento na adsorção de cátions, caso contrário, quando o $pH < pH_{PCZ}$, ânions são adsorvidos.

2.6.3.2 Massa do adsorvente

A quantidade da massa do adsorvente é um parâmetro importante, pois influencia e determina a capacidade de adsorção de um adsorvente para uma dada concentração inicial de adsorbato em condições de funcionamento (SAHA et al., 2010).

A taxa de adsorção depende da força motriz por unidade de área (EL-GEUNDI, 1991). Mas, aumentando a massa do adsorvente há um equilíbrio na porcentagem de adsorção e não ocorre o aumento na remoção dos íons, possivelmente devido a diminuição de sítios ativos pela interação de partículas de bioadsorvente, formando aglomerados e assim ocultando sítios ativos disponíveis para adsorção, fato comprovado em diversos trabalhos (KUMAR e PORKODI, 2007). Além disso, aumentos na massa de adsorvente ocasionam um decréscimo nos valores de íons adsorvidos por massa do bioadsorvente (Q_{eq}) (ROYER et al., 2009).

Desta forma, segundo Montanher et al. (2005), o uso de massa na adsorção de íons possibilita deduzir que para uma remoção mais econômica deve-se utilizar pequenos lotes do bioadsorvente, do que somente um único lote.

2.6.3.3 Concentração do soluto

A concentração do soluto influencia na adsorção dos íons metálicos de tal forma que a eficiência de remoção dos íons pelo bioadsorvente é reduzida quando aumenta-se a presença

dos íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (VOLESKY, 1990; SEKHAR et al., 2003) e desta forma, quanto mais concentrado for o efluente, menor será a massa que uma quantidade fixa de adsorvente pode remover (Q_{eq}) (McKAY, 1982).

2.6.3.4 Tempo de contato

O estudo do tempo de contato dos íons metálicos com o adsorvente é muito importante, pois este providencia o tempo mínimo para atingir o equilíbrio de adsorção (FAROOQ et al., 2011; DABROWSKI, 2001), além de ajudar a estudar o mecanismo de biossorção e as variáveis que influenciam o processo (FAROOQ et al., 2011; SINGH et al., 2001).

Relacionado com a cinética de adsorção, Doğan et al. (2004) coloca que o processo acontece por meio de uma sucessão de passos (Figura 7), sendo eles: a) o transporte do soluto do filme da solução para a superfície do adsorvente; b) difusão do soluto através da película de fluido que envolve a superfície do adsorvente; c) adsorção do soluto em um sítio ativo sobre a superfície do adsorvente; d) difusão intra-partícula do soluto no interior dos poros do adsorvente.

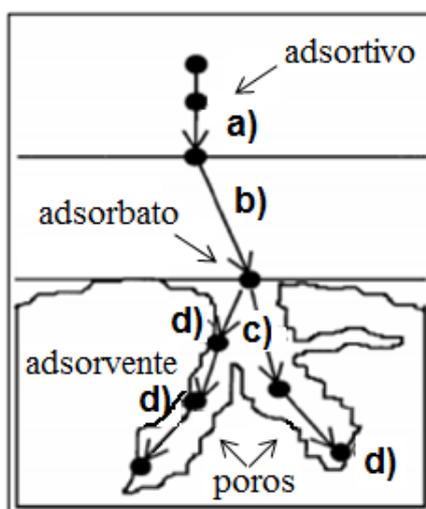


Figura 7: Etapas do mecanismo de adsorção.

Fonte: Adaptado de Vasques, (2010).

Diversos autores colocam que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude da adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Com os dados cinéticos é possível determinar o mecanismo de transporte e, assim, o tipo do processo pode ser descrito (FAROOQ et al., 2011). Modelos cinéticos comumente podem ser utilizados para analisar a cinética do processo de adsorção, dentre eles destacam-se os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.6.3.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de Lagergren foi desenvolvido em 1898 para a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão vegetal. Este modelo foi o primeiro a ser estudado para adsorção de sistemas líquido/sólido, tendo por princípio a capacidade de adsorção do sorvente e deste então, tem sido amplamente aplicado a variados sistemas de adsorção tanto para o carvão ativo quanto para biomateriais (HO e MCKAY, 1999; OZER et al., 2004).

O modelo de pseudoprimeira ordem descreve que a taxa de adsorção é proporcional ao número de locais desocupados pelos solutos (IBRAHIM et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011). Esse modelo é dado segundo a forma linearizada da Equação 1:

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{K_1 \times t}{2.303} \quad (1)$$

na qual Q_{eq} representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); Q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min) dada em mg g^{-1} ; K_1 é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), que pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(Q_{eq} - Q_t)$ vs t .

2.6.3.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem de Ho e Mckay (1999), prediz comportamento de adsorção de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o sorvente e sorvato (HO e MCKAY, 1999; OZER et al., 2004; MONTANHER, 2009).

O modelo de pseudossegunda ordem é descrito pela Equação 2:

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

na qual K_2 é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). A partir da reta do gráfico de t/Q_t vs t , podem ser calculados os valores de K_2 e Q_{eq} .

Segundo Aksu (2001), este modelo, ao contrário de cinética de pseudoprimeira ordem, assume o comportamento para toda a faixa de tempo de contato e conforme Ho e McKay (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece melhor ao modelo de pseudossegunda ordem.

2.6.3.4.3 Modelo cinético de Elovich

Outra equação cinética utilizada para descrever processos de adsorção é conhecida como equação de Elovich. Esta equação foi proposta inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 (LIU e LIU, 2008).

O modelo de Elovich descreve cinética de comportamentos de quimissorção (LIU e LIU, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011) e é frequentemente validada para sistemas em que a superfície do adsorvente for heterogênea (DEBRASSI et al., 2011).

Segundo Tseng et al. (2003), este modelo matemático ajusta-se quando observa-se a não dessorção dos íons no adsorvente. O autor ainda coloca que também é verificado um decréscimo na velocidade de adsorção com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície.

A Equação 3 representa a equação de Elovich:

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

na qual A e B são as constantes, sendo que A representa a velocidade de quimiossorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção. Essas constantes são calculadas a partir da reta do gráfico de Q_{eq} vs $\ln t$.

2.6.3.4.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

As cinéticas de adsorção são controladas normalmente por diferentes mecanismos, dos quais os mecanismos de difusão são os mais comuns (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

A difusão intrapartícula é um processo de adsorção no qual o adsorbato é transportado da solução em contato com o adsorvente para os poros no interior da superfície (ANNADURAI et al., 2002; HAN et al., 2010), e caso haja o transporte por esse processo, as equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão (JUANG, 2002).

Assim, recorre-se à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que 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). Este modelo é dado segundo a Equação 4:

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

sendo que K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C_i é uma constante (mg g^{-1}) que sugere a espessura do efeito da camada limite, calculados a partir da reta do gráfico Q_{eq} vs $t^{1/2}$.

Se a difusão intrapartícula é o processo dominante envolvido na adsorção, então um gráfico de Q_{eq} vs $t^{1/2}$ resulta em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004). Mas muitas vezes, os gráficos apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer durante o processo de adsorção (LI et al., 2010). Desta forma, os dados são representados por duas ou três fases lineares, sendo que 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 (SUN e YANG, 2003; LI et al., 2010). Com isso, conforme Gulnaz et al. (2005), comparando as três constantes (K_{id1} , K_{id2} e K_{id3}) é possível verificar que $K_{id1} > K_{id2} > K_{id3}$, assim como os valores das constantes $C_{i1} < C_{i2} < C_{i3}$.

2.6.3.5 Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante e pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção, já que a temperatura afeta a interação entre o adsorvente e os íons metálicos, geralmente pela influência na estabilidade dos metais em solução e dos complexos metal-adsorvente formados (SCHIMMEL, 2008; MACK et al., 2007).

Segundo Farooq et al. (2011), um aumento ou diminuição da temperatura pode causar uma mudança na quantidade de metal adsorvido pela biomassa, pois como relatado por Kefala et al. (1999), a mudança na temperatura das soluções metálicas pode alterar a estrutura físico-química dos adsorventes, elevando ou diminuindo, o número de sítios ativos

Para fazer a análise da influência da temperatura no processo adsorptivo é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas.

2.6.3.5.1 Parâmetros Termodinâmicos

As considerações termodinâmicas do processo de bioadsorção são necessárias para concluir se o processo é espontâneo ou não (FENG et al., 2011). A energia livre de Gibbs (ΔG) é um indicativo da espontaneidade da reação e este parâmetro pode ser obtido pela diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante (SCHIMMEL, 2008; LIMA et al., 2006) ou por meio da Equação 5, já os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados de acordo com a Equação 6:

$$\Delta G = -RT \times \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

na qual R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura em Kelvin (K); K_d é o coeficiente de distribuição termodinâmico, o qual é obtido por: Q_{eq}/C_{eq} .

Valores negativos de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção é espontânea, sendo que quanto mais negativo o valor de ΔG , mais energeticamente favorável é o processo (DEBRASSI et al., 2011).

Para valores negativos de ΔH a natureza do processo é tida como exotérmica, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Quando o processo é endotérmico há aumento na adsorção dos íons metálicos pelo biossorvente e valores de ΔH acima de 20 kJ mol^{-1} , para esse parâmetro, indicam uma quimiossorção (SMITH, 1981; UNCUN et al., 2008; GUNDOGDU et al., 2009).

Referente a variação de entropia, valores positivos de ΔS são interpretados como aumento na desorganização na interface sólido-soluto durante a biossorção (OLIVEIRA et al., 2008), sugerindo mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente (RAJORIYA et al., 2007).

2.6.3.6 Agitação

A agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido possibilita redução à resistência da camada periférica que cerca a partícula do adsorvente e aumenta a mobilidade do sistema, o que ocasiona o aumento na taxa de adsorção (EL-GEUNDI, 1991).

No entanto, quando as velocidades de agitação são baixas, o adsorvente acumula-se no fundo, em vez de espalhar na solução o que oculta vários sítios ativos sob as camadas acima do adsorvente. Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, os sítios ativos dispostos sob camadas, não desempenham o seu papel na captação dos íons metálicos. Desta forma, a taxa de agitação deve ser suficiente para garantir que todos os sítios de ligação estejam disponíveis para a absorção do metal. Já em velocidades muito altas há diminuição na

remoção de metais, por não permitir tempo suficiente para que os íons possam ser adsorvidos (ANWAR et al.; 2010).

2.7 Isotermas de adsorção

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

Após certo período de contato entre o adsorvente e uma fase de fluido que contém as moléculas de adsorvato, o processo de adsorção tende ao equilíbrio. A relação entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração de equilíbrio da fase fluida, a uma temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção (SUZUKI, 1990).

As principais características dos tipos de isotermas, segundo Giles (1960), apresentadas na Figura 8 estão na Tabela 4.

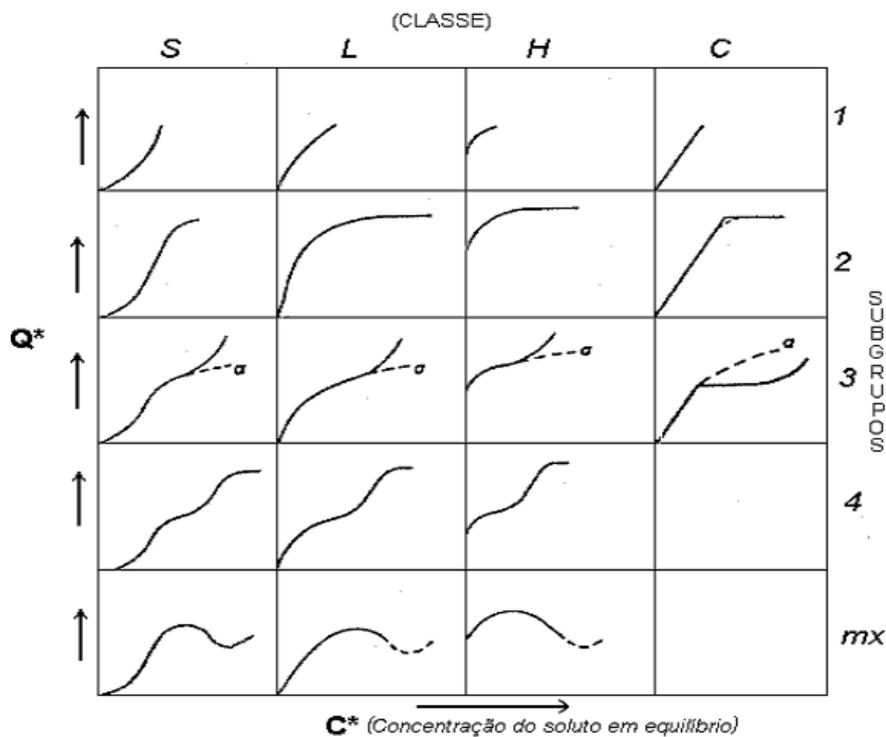


Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção.

Fonte: Giles, 1960.

As isotermas são descritas por equações empíricas com suas constantes determinadas de forma experimental. O método para a determinação das constantes dos modelos é a transformação da equação que descreve o equilíbrio de uma equação linear, comumente usada para determinar os parâmetros do modelo (WITEK-KROWIAK et al., 2011; LIN e WANG, 2009).

Tabela 4: Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características

Tipo de isoterma	Características
S (Sigmoidal)	Apresentam uma curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.
L (Langmuir)	Tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.
H (High affinity)	A parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.
C (Constant Partition)	Possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante

Fonte: Giles, 1960

Três modelos matemáticos muito utilizados para interpretação das isotermas são descritos a seguir.

2.7.1 Modelo matemático de Langmuir

Langmuir, no ano de 1918, propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, composta de um número finito de sítios idênticos com energia de adsorção homogênea, no qual esse modelo assume uma adsorção em monocamada. Desta

forma, esse modelo leva em consideração que cada sítio ativo é ocupado somente por um íon do sorvato, não existindo interações entre eles (WITEK-KROWIAK et al., 2011; AMUDA et al., 2007).

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

A equação de Langmuir está representada segundo a Equação 7. Esta apresenta uma relação entre a massa adsorvida (mg) de adsorbato por grama de adsorvente (eixo das ordenadas) e a concentração no equilíbrio (eixo das abscissas).

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

na qual C_{eq} representa a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}).

Os dois parâmetros do modelo de Langmuir b ou K_L e q_m refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir, q_m , está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b também denominado de K_L , com as forças de interação adsorvente-adsorbato. Os parâmetros de Langmuir são obtidos a partir do gráfico de C_{eq}/Q_{eq} vs C_{eq} (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Com os parâmetros do modelo matemático de Langmuir é possível avaliar quantitativamente o desempenho da adsorção e assim fazer à comparação com outros bioissorventes (HOLAN e VOLESKY, 1994).

A Figura 9 representa uma isoterma típica de adsorção.

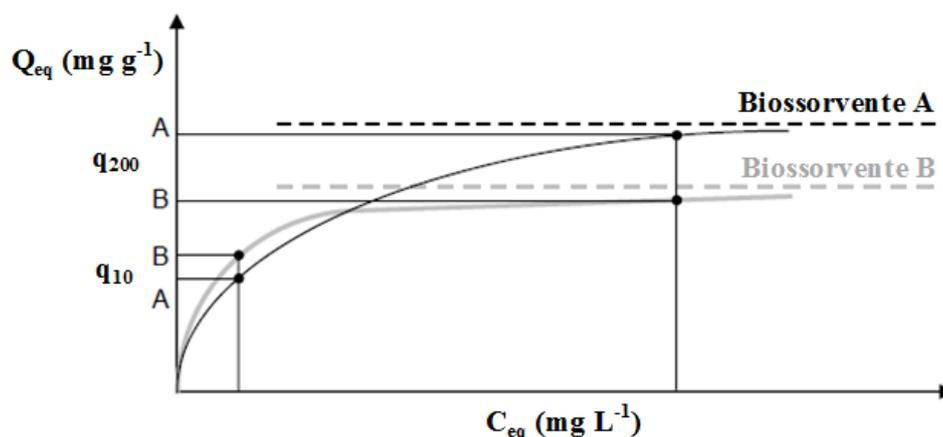


Figura 9: Isoterma típica para uma solução de um único sorbato

Fonte: Adaptado de Volesky, 2004

Os valores de b refletem o declive inicial das isotermas de adsorção. Para valores de b elevados o declive inicial da isoterma é maior, indicando uma maior interação com o metal. Desta forma, na implementação de um sistema de adsorção é desejável que a biomassa apresente valores elevados de q_m e b (DAVIS et al., 2003).

No exemplo apresentado na Figura 9 é possível constatar que o biossorvente A tem um q_m superior ao biossorvente B, exibindo uma capacidade de remoção de metal mais elevada quando a concentração da solução for maior. No entanto, o biossorvente B, tem o valor de b superior, tendo então um melhor desempenho, sendo mais adequado em situações de operação a baixas concentrações de metal (VOLESKY, 2004).

2.7.2 Modelo matemático de Freundlich

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

O modelo matemático de Freundlich leva em conta a heterogeneidade da superfície, considerando sítios de ligação com interação diferentes para o adsorbato (WITEK-KROWIAK et al., 2011; NGAH e HANAFIAH, 2008), assumindo que os sítios de ligação mais fortes são ocupados em primeiro lugar, e que a força de ligação diminui com o aumento

do seu grau de ocupação (DAVIS et al., 2003), propondo ainda, que a adsorção acontece em multicamadas (HO et al., 2002; MONTANHER et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2008).

A equação de Freundlich é dado pela Equação 8:

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times \log C_{eq} \quad (8)$$

na qual K_F e n são os dois parâmetros de Freundlich, sendo K_F relacionado com a capacidade de adsorção ($L g^{-1}$) e n com a intensidade de adsorção e também está relacionado a heterogeneidade do adsorvente.

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

O modelo de Freundlich supõe que a adsorção seja um processo ilimitado e desta forma não prevê a saturação do adsorbente. Portanto, embora seja bastante útil para auxiliar a compreensão do processo de adsorção, a isoterma de Freundlich falha quando a concentração do sorvato é muito alta (PEHLIVAN et al., 2008; VOLESKY, 2004).

2.7.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (D-R) é de grande importância, pois, com a aplicação dos dados experimentais, pode-se distinguir entre adsorção física e química, além de ser mais geral que a de Langmuir, uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante (FAROOQ et al., 2011; FÁVERE, 2010).

O modelo de D-R é representada segundo a Equação 9:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \times \varepsilon^2 \quad (9)$$

na qual Q_{eq} indica a quantidade de íons adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}); Q_d a capacidade de adsorção máxima (mol g^{-1}); B_d expressa a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi, que pode ser obtido pela Equação 10:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (10)$$

na qual R é constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T é a temperatura (K) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A constante de D-R, B_d , está relacionada à energia média de adsorção (E) por meio da Equação 11:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

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

A energia média de adsorção (kJ mol^{-1}), é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média de energia é de 1 a 8 kJ mol^{-1} , enquanto que, no caso de adsorção química é maior do que 8 kJ mol^{-1} (FAROOQ et al., 2011; FÁVERE et al., 2010).

2.8 Dessorção

O processo contrário à adsorção, em que as moléculas são removidas da superfície do adsorvente, é chamado de dessorção (MASEL, 1996).

O estudo da dessorção é importante para ajudar a elucidar o comportamento do biossorvente e aplicações práticas nos tratamentos de efluentes (NGAH e HANAFIAH, 2008), além de ser uma das etapas de avaliação da viabilidade econômica do processo de adsorção, permitindo estimar a regeneração não destrutiva dos adsorventes saturados, com a

consequente recuperação dos adsorbatos adsorvidos utilizando-se soluções regenerantes (OFOMAJA e HO, 2007).

Mas, para que a dessorção seja satisfatória, é necessária a escolha de uma solução regenerante mais adequada, a qual depende fortemente do tipo de bioissorvente utilizado e do mecanismo envolvido no processo de adsorção (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

As soluções regenerantes mais utilizadas para o processo de dessorção dos íons podem ser alcançadas com vários produtos químicos, sendo eles: a) ácidos, dos quais destacam-se 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, dentre eles: CaCl₂, CaCO₃ e Na₃C₆H₅O₇ (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004).

Simultaneamente, do ponto de vista econômico, a dessorção pode permitir a obtenção, ao mesmo tempo, de dois produtos valorizados: a água tratada e os metais aptos a serem reutilizados (BUTTER et al., 1998).

A porcentagem de dessorção (D_p) dos íons pode ser calculada usando a Equação 12:

$$D_p = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (12)$$

na qual $C_{eq(des)}$ é a quantidade de íons dessorvidos (mg) e $C_{eq(ads)}$ é a quantidade de íons adsorvidos (mg).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, suplemento especial, p.260-258, 2008.

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

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

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal Chemistry and Environment**, v. 7, n. 5, p. 71-79. set. 2003.

ALBARELLI, J. Q. et al. Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 343-351, out. 2011.

ALMEIDA, A. F. et al. Tolerance and prospection of phytoremediator woody species of Cd, Pb, Cu and Cr. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 19, n. 2, p. 83-98, 2007.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de Urucum por processos adsortivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. Florianópolis, 2005. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

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, set. 2007.

ANDERSON, V. L. et al, Crambe meal is equivalent to soybean meal for backgrounding and finishing beef steers. **Journal of Animal Science**, v. 71, n. 3, p. 2608–2613, jul. 1993.

ANDERSON, R. A. Effects of chromium on body composition and weight loss. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 9, p. 266-270, set. 1998.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous materials**, v. 92, n.3, p. 263-274, jun. 2002.

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Chromium (III) removal from water and wastewater using a carboxylate-functionalized cation exchanger prepared from a lignocellulosic residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 268-276, dez. 2007.

ANWAR, J. et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 1752-1755, jan. 2010.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, 285-294, 2001

ATSDR. Agency for toxic substances and diseases registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1993. 307 p.

ATSDR. Agency for toxic substances and diseases registry. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1997. 347 p.

ATSDR. Agency for toxic substances and diseases registry. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000. 301 p.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1293-1299, mar. 2005.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2^a ed. New York: W.H. Freeman and Company. 1999.

BARAN E. J. Algunos comentarios sobre la bioquímica del cromo y el factor de tolerancia a la glucosa. **Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana**, v. 20, p. 191-4. ago. 1986.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. **Bioresource Technology**, v. 100, n.1 p. 186 -193. jan. 2009.

BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Preparation of a composite biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* biomass and alginate/polyvinyl alcohol for removal of Cu(II) and Cd(II) ions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Water, air, soil and pollution**, v. 221, n. 1, p. 391-403. abr. 2011.

BERTIN, G.; AVERBECK, D. Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review). **Biochimie**, v. 88, n. 11, p. 1549-1559, 2006.

BONIOLO, M. R. et al. Biomassa Residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, fev. 2010.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Campinas, 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas.

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

- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1469**, Brasília, DF, 2000, 39 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, Brasília, DF, 2004, 28 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 63 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, Brasília, DF, 2011^a, 89 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**, Brasília, DF, 2011b, 33 p.
- BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J., Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v. 34, n. 16, p. 3907–3916, nov. 2000.
- BUENO, B. Y. M.; **Remoção de Pb, Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção/Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus***. Rio de Janeiro, 2007. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica.
- BURGUERA, M. et al. Automatic determination of iron geothermal fluids containing high dissolved sulfur-compounds using flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry with an on-line microwave radiation precipitation-dissolution system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 366, n. 1-3, p. 295-303, 1998.
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- BUTTER, T. J. et al. The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale. **Water Research**, v. 32, n. 2, p. 400-406, 1998.
- CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA. 2001. 122 p
- CARLSON, K. D. et al. **Crambe: New Crop Success. Paper presented at the Third National Symposium on New Crops**. New Opportunities and Technologies, Indianápolis, Indiana, 1996.
- CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 25, p. 335-347, jan. 2001.
- CHAKRAVARTY, P.; SARMA, N. S.; SARMA, H. P. Removal of lead(II) from aqueous solution heartwood of *Areca catechu* powder. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 16-21, jun. 2010.
- CHASIN, A. A. M.; CARDOSO, L. M. N. **Cádmio. Metais: gerenciamento da toxicidade**. In: AZEVEDO, F. A, CHASIN, A. A. M. (org.), São Paulo: Atheneu, 2003. 263 p.
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, out. 2001.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

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

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados de O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificado. São Paulo, **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, mar. 2011.

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

DESAI, B. B.; KOTECHA, P. M.; SALUNKHE, D. K. **Seeds handbook: biology, production processing and storage**. New York: Marcel Dekker, 1997. 627 p.

DOĞAN, M. et al. Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 141-148, jun. 2004.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, air, soil pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, jul. 2011.

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

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

EL-GEUNDI, M. S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, mar. 1991.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIO, F. pH-related equilibrium models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 3, p. 307-313, fev. 2002.

FALASCA, S. L. et al. *Crambe abyssinica*: an almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 11, n. 35, p. 5808-5812, maio 2010.

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, jul. 2011.

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

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**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, ago. 2010.

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, jan. 2011.

FERNANDES, A. N. et al., Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, jun. 2011.

FERREIRA, A. D. Q. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 572-578, jul. 2002.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARGUTI, A. L.; PIVELI, R. P. Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 49-58, jul./set. 2009.

FERREIRA, F.M.; SILVA, A.R.B. Produtividade de grãos e teor de óleo da cultura do crambe sob diferentes sistemas de manejo de solo em Rondonópolis – MT. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v. 7, n. 12, p. 1-11, maio 2011.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79-84, fev. 2009.

FROIS, S. R. et al. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 462-467, jan. 2011.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; ROSA, G.; PERALTA-VIDEA, J. R. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: A review. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 801-813, 2004.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Differential uptake and transport of trivalent and hexavalent chromium by tumbleweed (*Salsola kali*), **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 2, p. 225-232, jan. 2005.

GASTALDI, G. et al. Characterization and properties of cellulose isolated from the *Crambe abyssinica* hull. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 8, n. 3, p. 205-218, set. 1998.

GILES, C.H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, p.3973, 1960.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. Curitiba, 2007. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais) - Universidade Federal do Paraná.

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

GONÇALVES Jr, 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**, Curitiba, v. 3, n. 1-2, p. 19-23, 2002.

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

GONÇALVES Jr, A. C. et al. Phytoavailability of toxic heavy metals and productivity in wheat cultivated under residual effect of fertilization in soybean culture. **Water, air and soil pollution**, v. 220, n. 1-4, p. 205-211, jan. 2011.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, nov. 2008.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 193-200, abr. 2005.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 62-69, nov. 2009.

HAGHSERESHT, F. et al. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal Physical Chemistry B**, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, out. 2002.

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

HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, air, soil and pollution**, v. 141, n. 3, p. 1-33, jun. 2002.

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, ago. 1998.

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

HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine-algae, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 43, n. 11, p. 1001-1009, 1994

HORSFALL, M. Jr; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Removal of Cu (II) and Zn (II) ions from wastewater by cassava (*Manihot esculenta* Cranz) waste biomass. **African Journal of Biotechnology**, v. 2, n. 10, p. 360-364, out. 2003.

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 n. 1-3, p. 377-385, out. 2010

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

JIMENEZ, R. S. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, jun. 2004.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1987. 315 p.

KEFALA, M. I.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. Biosorption of cadmium ions by Actinomycetes and separation by flotation. **Environmental Pollution**, v. 104, n. 2, p. 283-293, 1999.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends Biotechnology**, v. 16, p. 291-300, 1998.

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

KUMAR, 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, jul. 2007.

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

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Accumulation of gold by algal biosorbent. **Biorecovery**, v. 1, p. 189-204, jul. 1989.

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

- 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. abr. 2009.
- LEZCANO, J. M. et al. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from na eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2666-2674, jul. 2011.
- LI, Y.; YUE, Q.; GAO, B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. **Journal Hazard Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 455-461. jun. 2010.
- LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 501-506, maio/jun. 2006.
- LIMA VAZ, L. G. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, Araraquara, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.
- LIN, J.; WANG, L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, v. 3 p. 320–324, 2009.
- LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229–242, jun. 2008.
- LO, W. et al. A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2723–2736, fev.1999.
- LUZ, A. B. **Tratamento de minérios**. 3ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 850 p.
- MACK, C. et al. Biosorption of precious metals. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 264-271, maio/jun. 2007.
- MAHDAVI, M. et al. Adsorption of Cr(III) from aqueous solutions by polacrylamide-grafted rubberwood fibre: kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, n. 1, p. 22-33, fev. 2011.
- MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.
- MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289–301, 2009.
- McKAY, G. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, p. 759-772, 1982.

MEAKIN, S. **Crambe abyssinica: a comprehensive programme**. Rudston: Springdale Crop Synergues Ltda, 2001.

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

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**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, jun. 2010.

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by eichhornia crassipes. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 71-77, mar. 2006.

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

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Maringá, 2009. 135 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Maringá.

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

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 15, n. 2, p. 119-129, fev. 2004.

MOREIRA, S. A. et al. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, ago. 2009.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. Partitioning of metals in sediments from the Odiel river (Spain). **Environment International**, v. 28, n. 4. p. 263-271, set. 2002.

MOSQUETA, R. et al. Uso de amêndoas de baru (*Dypterix alata*) para remoção de Ni(II) em etanol combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 923-927, mar. 2011.

MOURA, A. N. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Acidithiobacillus sp.*** São Paulo, 2006. 252 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

NAJA, G. M.; VOLESKY, B.; MURPHY, V. **Biosorption, metals**. Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Flickinger, M. New York: Wiley Interscience, 2010. 45 p.

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

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

OFOMAJA, A. E; HO, Y. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 356-362, jan. 2007.

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

OLIVEIRA, J. A. et al. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**. Viçosa, v. 13, n. 3, p.329-341, dez. 2001.

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. 1-2, 507–512, jun. 2008.

OLIVEIRA, L. S. et al. Use of *Crambe abyssinica* press cake as a biosorbent for wastewater treatment. In: PROCEEDINGS OF THE 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, **Biological & Environmental Engineering**, Cingapura, p. 25-28, 2009.

OPLINGER, E. S. **Crambe, alternative field crops manual.** University of Wisconsin and University of Minnesota: St. Paul, MN 55108. jul. 1991.

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

OZER, A.; OZER, D.; EKIZ, H. I. The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata*, **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 10, n. 4, p. 317-326, 2004.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Salvador: CRA, 2001, 144 p.

PAULOSE, B.; KANDASAMY, S.; DHANKHER, O.P. Expression profiling of *Crambe abyssinica* under arsenate stress identifies genes and gene networks involved in arsenic metabolism and detoxification. **BMC Plant Biology**, v. 10, n. 108, p. 2-12, 2010.

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

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 1203-1208, ago. 2009.

PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões activados modificados. In: REINOSO, F.R. (org.), **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Madri-Espanha: 2001. 212 p.

PINO, G.A.H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Rio de Janeiro, 2005. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e produção: Crambe**. Maracajú: Fundação MS, 2010. 60 p.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro(II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. João Pessoa, 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba.

RAJORIYA, R. K. et al. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.

RAMOS, L. P. **Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais**. São Paulo, 2000. Disponível em: <http://www.cca.ufscar.br/lamam/disciplinas_arquivos/res/artigo_pretratamento.pdf>. Acesso em 18 jul. 2011.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 2ª ed. São Paulo: Escrituras, 2002. 703 p.

RIZK, M. C.; GIMENES, M. L.; LENZI, E. Aplicação de precipitação química, troca metálica e reagente Fenton no tratamento de efluentes fotográficos. **Acta Scientiarum Technology**, v. 29, n. 1, p. 29-35, out. 2007.

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

ROYER, B. et al. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, n. 2, p. 398-405, ago. 2009.

RUPP, M. T. C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**. Rio de Janeiro, Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

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

SAHA, P. et al. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 874–882, dez. 2010.

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu, cap. 3.2, p. 154-172. 1996.

SANTOS, P.R.P. ; OLIVEIRA, I.B. . Avaliação do Gerenciamento das Águas Subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte, Estado da Bahia, Utilizando a Concessão da Outorga de Uso como Indicador do Nível de Gestão. In: XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS E 80. SIMPÓSIO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS DOS PAÍSES DE LÍNGUA OFICIAL PORTUGUESA, **Anais**, São Paulo, 2007.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Toledo, 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

SCHWARZENBACH, R. P. et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1072-1077, set. 2006.

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, p. 37-45. 2003.

SINGH, S.; RAI, B. N.; RAI, L. C. Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1205–1213, jun. 2001.

SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3ª ed., McGraw-Hill: New York, 1981. 676 p.

SMITH, W. L. E; GADD, G. M. Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. **Journal of Applied Microbiology**, v. 88, n. 6, p. 983-991, jan. 2000.

SOUZA, A. D. V. et al. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão manso, nabo forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328-1335, out. 2009.

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

STRUMYLAITE, L. et al. Cadmium concentration in biological media of breastcancer patients. **Breast Cancer Research and Treatment**, v. 125, n. 2, p. 511-517, jan. 2011.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, jul. 2008.

SUN, Q.; YANG, L.. The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle. **Water Research**, v. 37, p. 1535-1544, 2003.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Amsterdam: Elsevier Applied Science. 1990. 278 p.

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

- TOBIN, J. M.; COOPER, D.G.; NEUFELD, R. J. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. **Applied Environmental Microbiology**, v.47, n. 4, p. 821- 824, abril 1984.
- TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, n. 3, p. 487-495, 2003.
- UNCUN, H.; BAYHAN, Y. K.; KAYA, Y. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(IV) by *Pinus sylvestris* Linn. **Journal Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 52-59, maio 2008.
- 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, out. 2008.
- VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 1, p. 270-280, fev. 2009.
- VAHTER, M. et al. Bioavailability of cadmium from shell fish and mixed diet in women. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 136, n. 2, p. 332-334, fev.1996.
- VALENTE et al. Hidrogeneofталato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção sobre TiO₂. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, 2002.
- VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. Curitiba, 2010. 89 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná.
- VIDAL, C. M. S.; CAMPOS, J. R. Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário, Guarapuava, **Ambiência**, v. 5, n. 1, 2009.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.
- VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990. 396 p.
- VOLESKY, B. Biosorption: Application aspects - Process modeling tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 1-2, p. 179-190, out. 2003.
- VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, Saint-Lambert, Quebec: BV-Sorbex, 2004. 326 p.
- WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, n. 3 p. 201–206, ago. 2001.
- WANG, Y. P. et al. A preliminary study on the introduction and cultivation of *Crambe abyssinica* in China, an oil plant for industrial uses. **Industrial Crops Production**, v. 12, n.1, 47-52, 2000.

WANG, J.; CHENG, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 195-226. mar./abril 2009.

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

WHO - World Health Organization. **Environmental health criteria 134 - Cadmium**. Geneva, 1992. 350 p.

WHO - World Health organization. **Environmental health criteria 165 – inorganic lead**. Geneva, 1995. 300 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, jan. 2011.

YALÇINKAYA, Y. et al. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. **Hydrometallurgy**, v. 63, n. 1, p. 31-40, jan. 2002.

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

YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 235, n. 1-3, p. 153. mar. 2004.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909-916, abr. 2004.

CAPÍTULO II - APLICABILIDADE DA TORTA DE SEMENTES DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS

RESUMO

Visando a remediação de águas contaminadas, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia do uso da torta de sementes de *Crambe abyssinica* Hochst como biossorvente na remoção do metal pesado tóxico cádmio (Cd). A biomassa de crambe foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia do infravermelho (IV) e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A partir das condições ótimas de adsorção obtidas, sendo massa do biossorvente de 400 mg, pH da solução 6,0 e tempo de contato de 60 min, foram construídas as isotermas, e conforme as linearizações matemáticas, os melhores ajustes seguiram os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, descrevendo uma adsorção em multicamada e de natureza química, confirmada ainda pelo modelo de pseudosegunda ordem e valor de entalpia. A quantidade estimada de Cd adsorvida por massa do biossorvente foi de 19,342 mg g⁻¹. Na dessorção, cerca de 79% dos íons que haviam sido adsorvidos puderam ser recuperados. As mesmas condições empregadas para o estudo de isotermas e dessorção foram utilizadas para teste comparativo com carvão ativado, sendo que para este adsorvente comercial os resultados estimados de Cd por massa de adsorvente foi de 21,258 mg g⁻¹. No entanto, o biossorvente crambe trata-se de um coproduto o qual não sofreu tratamento prévio e diante dos resultados, conclui-se que o uso da torta das sementes de crambe como biossorvente no tratamento de águas contaminadas com Cd, mostrou-se uma alternativa viável, diminuindo os impactos ambientais, além de ser um material sustentável de alta aplicabilidade.

Palavras chave: biossorção, cádmio, crambe, remediação de águas, sustentabilidade

ABSTRACT

Seeking for the remediation of contaminated waters, the objective of this work was to evaluate the effectiveness of the use of cake of crambe seeds (*Crambe abyssinica* Hochst) as a biosorbent in the removal of toxic heavy metal cadmium (Cd). The biomass was characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and determination of the point of zero charge (pHpzc). After the obtain of the optimal conditions, being the mass of the biosorbent 400 mg, pH of the solution 6.0 and contact time 60 min, were built the isotherms, and according to the mathematical linearizations, the best adjustments follow the models of Freundlich and Dubinin-Radushkevich, describing a multilayer adsorption and with chemical nature, confirmed by the pseudo-second test and enthalpy. The quantity of Cd adsorbed by biosorbent mass was around 19.342 mg g^{-1} . In the desorption, around 79% of the ions absorbed could be recovered. The same conditions employed for the isotherms and desorption studies were used to compare with activated carbon, and for this commercial adsorbent the value of the maximum capacity of adsorption of Cd was 21.258 mg g^{-1} . However, the biosorbent crambe is a byproduct which has not been pretreated and considering the results it is concluded that the use of seeds of crambe as adsorbent material in the treatment of contaminated waters with Cd, proved to be an alternative feasible, reducing environmental impacts, besides being a sustainable material with high applicability.

Key-Words: biosorption, cadmium, crambe, remediation of waters, sustainability

1 INTRODUÇÃO

A cultura do *Crambe abyssinica* Hochst, pertencente a família das crucíferas, tem despertado grande interesse devido ao teor de óleo em suas sementes (36 a 38%), utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo lubrificantes, produção de aditivos, polímeros, base para tintas e revestimentos, além de produção de biodiesel. Da extração do óleo das sementes de crambe produz-se uma grande quantidade de coproduto (torta), rica em proteínas, mas que devido a características não palatáveis e a presença de substâncias denominadas de glucosinolatos, não pode ser aproveitada na alimentação animal (CARLSON et al., 1995; GASTALDI et al., 1998; WANG et al., 2000; PITOL et al., 2010).

Uma alternativa muito estudada ultimamente para o aproveitamento de coprodutos agroindustriais é a sua utilização no estudo da remoção de poluentes por adsorção, e em muitos casos tem exibido resultados satisfatórios (ABDEL-GHANI et al., 2007; IBRAHIM et al., 2010). Diferentes materiais são utilizados como adsorvente, o carvão ativado é um dos mais empregados. Entretanto, apesar de ser muito eficiente, apresenta elevado custo, dificultando a sua utilização no tratamento de efluentes em grande escala (IBRAHIM et al., 2010; DEBRASSI et al., 2011).

Desta forma, a procura de novos materiais adsorventes de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada, principalmente quando trata-se da contaminação hídrica por metais pesados tóxicos, os quais não são biodegradáveis e podem se acumular nos tecidos vivos, causando vários distúrbios e doenças (PEHLIVAN et al., 2008).

Dentre os metais pesados tóxicos, o Cd, amplamente utilizado de forma industrial, tais como baterias, ligas e galvanização, é considerado um elemento altamente tóxico e descrito como um dos metais pesados mais perigosos, exercendo efeitos sobre os rins, o sistema esquelético e sistema respiratório dos seres humanos, além de ser classificado como carcinógeno (STRUMYLAITE et al., 2011; BAYRAMOGLU e ARICA, 2011).

Tendo em vista as vantagens atribuídas à cultura do crambe e a necessidade pela busca de novos adsorventes naturais, o presente trabalho teve por objetivo estudar a aplicabilidade da torta de sementes de crambe na biossorção do metal pesado tóxico Cd presente em águas contaminadas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material e local de estudo

As sementes de crambe foram obtidas na região do cerrado brasileiro, na cidade de Jataí/GO.

As soluções aquosas foram contaminadas sinteticamente e preparadas a partir de sais de cloreto de cádmio (CdCl_2 , Vetec, 99%), utilizando água destilada e deionizada.

Os experimentos e as análises de adsorção foram efetuados na cidade de Marechal Cândido Rondon, no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná *campus* de Marechal Cândido Rondon, e as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia do infravermelho (IV) foram realizadas pelo Departamento de Química na Universidade Estadual de Londrina.

2.2 Preparação e caracterização do bioissorvente

As sementes de crambe permaneceram por 36 h a 60 °C em estufa (Biopar S36 BD). Após, foram trituradas e o óleo extraído com n-hexano (C_6H_{14} , Nuclear) por meio de sistema Soxhlet (IUPAC, 1988), obtendo-se a torta, a qual foi seca a 70 °C durante 24 h para evaporação do solvente utilizado. Posteriormente, o bioissorvente foi peneirado (14 Mesh) para padronização das partículas.

Para a caracterização morfológica da torta das sementes de crambe por MEV, uma amostra da biomassa foi depositada em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte e metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm, utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050. O microscópio de varredura utilizado foi FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV.

Os espectros de IV, foram obtidos pela técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr) em um aparelho Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform com resolução de 4 cm^{-1} .

Para a caracterização das cargas na superfície do adsorvente, chamado de ponto de carga de zero (pH_{PCZ}), o procedimento constituiu em adicionar 50 mg do biossorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) com concentrações de 0,05 e 0,5 mol L⁻¹ em valores de pH inicial variando de 2,0 à 10,0. Após 24 h de agitação à 200 rpm e temperatura de 25 °C em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial vs pH final, em que, para cada concentração de KCl, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH corresponde ao pH_{PCZ} (MIMURA et al., 2010).

2.3 Estudos de adsorção

2.3.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente

Para a verificação da influência do pH da solução e massa do adsorvente, foram utilizados soluções de 10 mg L⁻¹ de Cd. O pH das soluções foi ajustado em valores de: 5,0; 6,0 e 7,0, utilizando hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ou ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%), ambos em concentração de 0, 1 mol L⁻¹.

Foram adicionadas 50 mL da solução de Cd em erlenmeyers de 125 mL com diferentes massas do biossorvente crambe (200 a 1200 mg). Após 90 min de agitação constante de 200 rpm a 25 °C, em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), alíquotas de 10 mL da solução foram retiradas e centrifugadas a 3000 rpm (629,77 gravidade) durante 5 min, em centrífuga Biosystems HT-81C, para posterior determinação das concentrações de Cd nas soluções por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999), utilizando padrões certificados e um equipamento GBC 932 AA (Victória, Austrália), com lâmpada de cátodo oco de cádmio e lâmpada de deutério para a correção de fundo e operado sob as condições recomendadas pelo fabricante: comprimento de onda 228,8 nm, corrente da lâmpada 3mA, altura do queimador 17 mm, taxa e fluxo e acetileno 2 L min⁻¹, taxa de fluxo de ar de 10 L min⁻¹ e caudal de aspiração de 5 mL min⁻¹.

A quantidade adsorvida de Cd foi determinada empregando a Equação 1:

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

na qual Q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por massa do adsorvente ($mg\ g^{-1}$), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 é a concentração inicial do metal na solução ($mg\ L^{-1}$), C_{eq} é a concentração do metal em equilíbrio na solução ($mg\ L^{-1}$) e V é o volume de solução utilizado (L).

2.3.2 Efeito do tempo de contato

Com base nos resultados obtidos nos estudos de massa e pH, verificou-se o melhor tempo para o processo de adsorção. Sistemas contendo o biossorvente e a solução de Cd, foram agitados a 200 rpm com temperatura de 25 °C (banho termostatizado tipo Dubnoff Marconi MA 035) em intervalos de tempo de: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min. Após o tempo determinado, alíquota de 10 mL de cada amostra foi centrifugada (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g), para determinação das concentrações do metal na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os modelos de utilização no ajuste dos resultados de cinética foram baseados em estudos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.3.3 Isotermas de adsorção

Para construção das isotermas utilizou-se as condições ótimas obtidas nos estudos de massa, pH e tempo de agitação; e, desta forma, amostras de 50 mL da solução aquosa do metal Cd em diferentes concentrações iniciais (10 a 90 $mg\ L^{-1}$) e pH 6,0, foram transferidas para erlenmeyers de 125 mL contendo 400 mg do biossorvente. O sistema permaneceu em agitação a 200 rpm e 25 °C (banho termostatizado tipo Dubnoff Marconi MA 035) por 60 min e após foi retirada uma alíquota de 10 mL, centrifugada (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g), para realizar a quantificação de Cd por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os dados das isotermas de adsorção foram ajustados utilizando três modelos: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

2.3.4 Dessorção

O processo de dessorção foi realizado a partir do biossorvente utilizado no ensaio para as isotermas de adsorção. Depois de filtrado, o material foi lavado com água destilada e deionizada e seco em estufa a 60 °C por 24 h, para posteriormente ser pesado e adicionado em erlenmeyers de 125 mL com 50 mL de solução de HCl à 0,1 mol L⁻¹ (Vetec, P.A., 37%), permanecendo em agitação a 200 rpm em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035) por 60 min a 25 °C. Nesta condição, espera-se que os íons H⁺ possam substituir cátions adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica (MIMURA et al., 2010). Amostras das soluções foram coletadas, centrifugadas (Biosystems, HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) para determinar por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999) a quantidade de Cd recuperado.

A porcentagem de dessorção (D_p) dos íons Cd foi calculado usando a Equação 2:

$$D_p = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

na qual C_{eq(des.)} é a quantidade de íons dessorvidos (mg) e C_{eq(ads.)} é a quantidade de íons adsorvidos (mg).

2.3.5 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura no processo adsorptivo foi avaliada em condições de 25, 35, 45, 55 e 65 °C, utilizando as melhores condições obtidas nos ensaios anteriores, sendo: massa de 400 mg, solução em pH 6,0 (50 mg L⁻¹) e tempo de agitação de 60 min. Após esse período, alíquotas de 10 mL foram coletadas e centrifugada (Biosystems, HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) para determinar por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999) a quantidade de Cd adsorvido nas diferentes temperaturas.

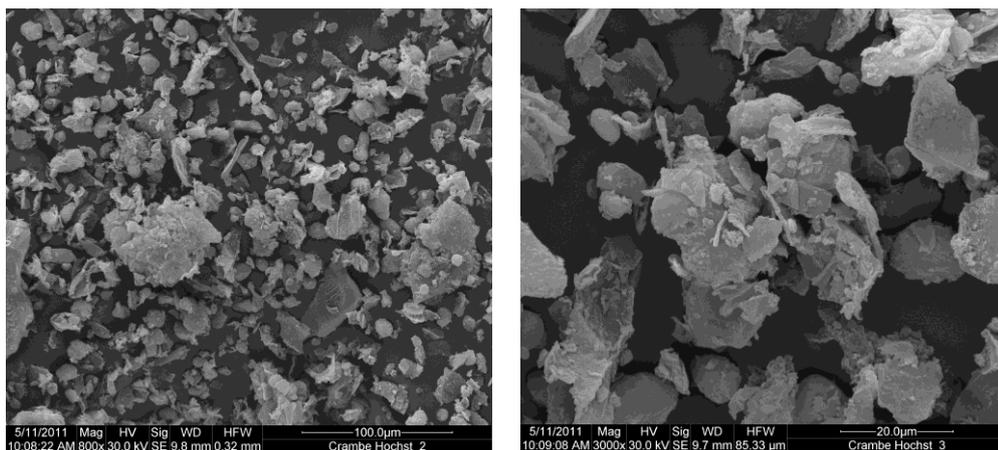
2.3.6 Estudo comparativo com o carvão ativado

Utilizando as mesmas condições ótimas determinadas anteriormente para o bioissorvente crambe (massa: 400 mg, pH 6,0 e tempo de agitação de 60 min), foram realizados estudos comparativos de adsorção e dessorção com o carvão ativado P.A. (Synth) em pó, já que trata-se de um adsorvente efetivo e muito empregado comercialmente (IBRAHIM et al., 2010; DEBRASSI et al., 2011). Para o ajuste linear das isotermas foram utilizados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioissorvente

A Figura 1 exibe as micrografias eletrônicas de varredura para uma amostra da torta das sementes de crambe. Nas imagens ampliadas em até 20.000 vezes, observa-se a natureza heterogênea e irregular da biomassa, o que favorece a aderência dos íons metálicos presentes na solução aquosa.



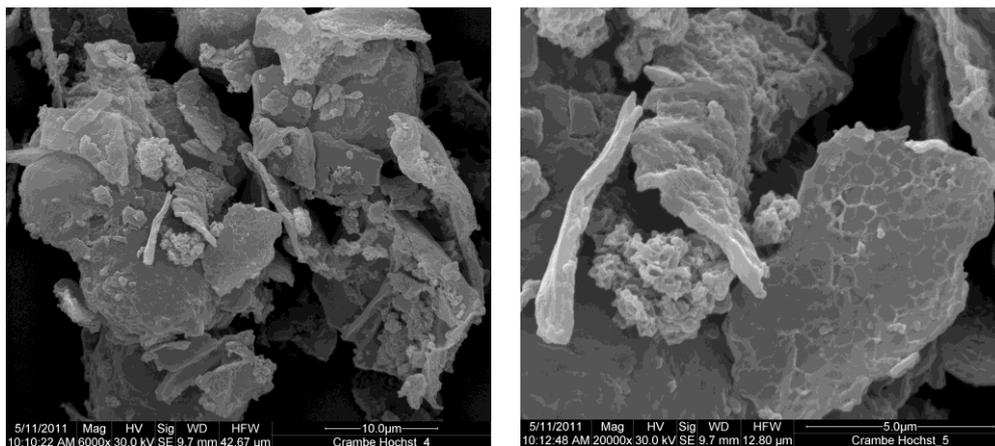


Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura da torta das sementes de *C. abyssinica* ampliadas em 800, 3.000, 6.000 e 20.000 vezes, respectivamente.

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

Na Figura 2 é possível observar os picos obtidos da análise do espectro de IV da amostra da torta das sementes crambe. A forte banda em 3328 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H, presente em carboidratos, proteínas, ácidos graxos, celulose, unidades de lignina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010). A banda fina na região de 2925 cm^{-1} sugere o estiramento de ligações C-H dos grupos alcanos (BARBOSA, 2007) e os picos em 1647 a 1429 cm^{-1} ao alongamento vibracional da ligação C-O das amidas e grupos carboxílicos, assim como a banda em 1537 , que além do alongamento vibracional de C-O, também pode ser atribuída ao estiramento de N-H presente em proteínas. A banda em 1251 é associada ao estiramento de C-O, mas em fenóis (HAN et al., 2010) e a banda em 1053 cm^{-1} , também é vinculada ao estiramento de C-O, mas que segundo Han et al. (2010) e Pascoal Neto et al. (1995) sugere a presença de lignina, o que é um fato importante, já que lignina tem sido utilizada para adsorção de metais (DERMIBAS, 2008; GUO et al., 2008).

A identificação dos grupos funcionais na biomassa é importante, porque a bioissorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e grupos funcionais presentes no bioissorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008; DOS SANTOS et al., 2010). A partir da análise do espectro de IV da torta das sementes de crambe, sugere-se que

esse material apresenta grupos funcionais, tais como: hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas, que possibilitam a adsorção de metais pesados (NGAH e HANAFIAH, 2008).

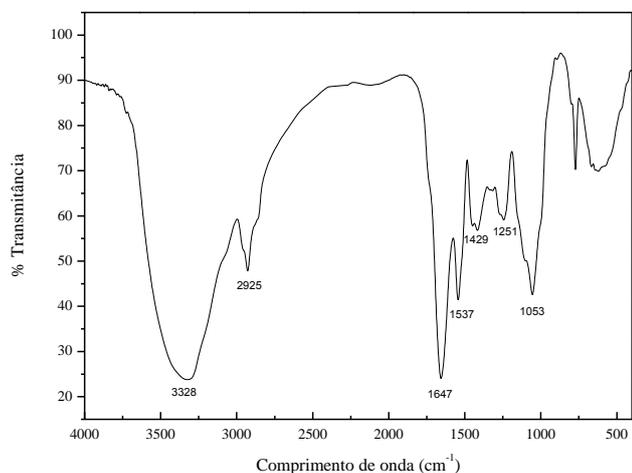


Figura 2: Espectro de IV da torta de sementes de *C. abyssinica*.

Os grupos funcionais do adsorvente estudados no IV, também contribuem para a determinação da carga superficial do adsorvente, chamado de ponto de carga zero (pH_{PCZ}), possibilitando assim identificar o pH no qual a superfície do adsorvente possui carga neutra (MIMURA et al., 2010; IBRAHIM et al., 2010).

O resultado obtido na determinação do pH_{PCZ} para a torta das sementes de crambe foi 5,5 (Figura 3), corroborando com os dados obtidos por Oliveira et al. (2009).

Segundo Kumar e Porkodi (2007), quando o $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do biossorvente fica carregada negativamente, favorecendo desta forma a adsorção dos íons metálicos. No entanto, se o $pH < pH_{PCZ}$, os íons H^+ competem efetivamente com os íons metálicos, causando o decréscimo na adsorção.

Ainda na Figura 3 é possível observar que com o aumento da força iônica da solução, ou seja, o aumento da concentração de KCl de 0,05 para 0,5 mol L^{-1} , torna o potencial eletrostático superficial menos negativo, o que influencia no pH final da solução (NAIDU et al., 1994).

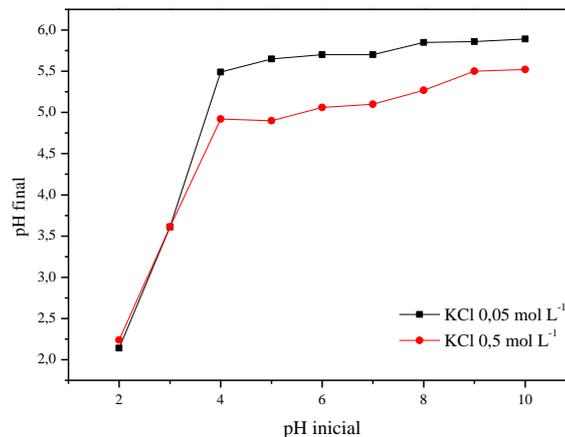


Figura 3: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ} para torta de *C. abyssinica*.

3.2 Estudo de adsorção

3.2.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente

O estudo de pH demonstrou que as soluções em condições de pH 6,0 tiveram uma maior porcentagem de remoção dos íons Cd do que as demais (Figura 4), confirmando o resultado obtido na determinação do pH_{PCZ} , onde nesta condição o bioadsorvente comportou-se como uma espécie carregada negativamente. Valores de pH 6,0 têm sido reportados na literatura (LIU et al., 2009; FAROOQ et al., 2011) na adsorção de Cd, visto que a escolha do pH ideal é indispensável, uma vez que influencia não só os sítios de adsorção da biomassa, mas também a especiação dos íons metálicos (AYYAPPAN et al., 2005).

A influência da massa do bioadsorvente na adsorção de Cd (Figura 4), mostra que para quantidades maiores que 400 mg, a porcentagem de adsorção foi quase constante, devido ao fato de que um grande número de sítios na superfície do bioadsorventes estão disponíveis durante a fase inicial, mas após um período os sítios restantes tornam-se difíceis de serem ocupados devido a formação de agregados e forças de repulsão entre os íons no sólido e aqueles livres na solução (KUMAR e PORKODI, 2007; IBRAHIM et al., 2010; FAROOQ et al., 2011). Por conseguinte, conforme os resultados, a massa de crame usada nos estudos posteriores foi de 400 mg.

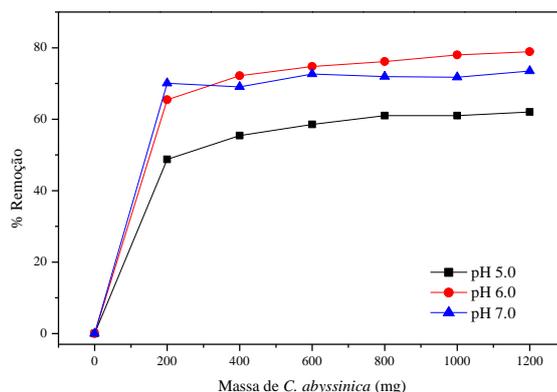


Figura 4: Porcentagem de remoção de Cd pela torta das sementes *C.abyssinica* em função da variação da massa do adsorvente e pH da solução (C_0 : 10 mg L^{-1} ; 90 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.2.2 Efeito do tempo de contato

A cinética de adsorção do Cd pela torta das sementes de crambe foi relativamente rápida (Figura 5) pois, a partir de 60 min o equilíbrio foi atingido para a solução de 10 mg L^{-1} . Basicamente, a taxa de remoção de sorbato no início é breve, devido à maior área de superfície do adsorvente disponível para a adsorção dos metais, mas diminui gradualmente com o tempo até atingir a estabilidade (EL-ASHTOUKHY et al., 2008). Esse rápido equilíbrio observado tem a vantagem de reduzir custos operacionais, de implantação e dimensionamento do tanque, caso o ensaio seja realizado em escalas maiores (BONIOLO et al., 2010).

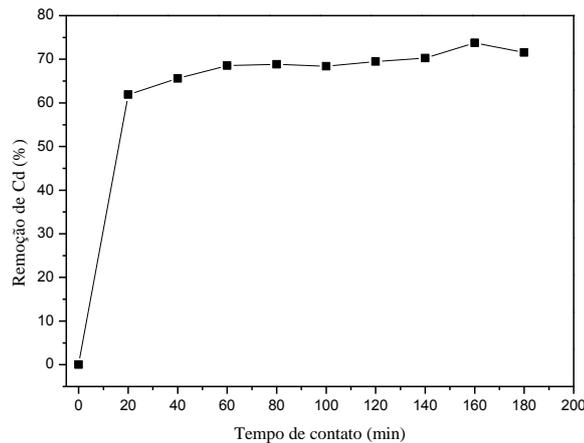


Figura 5: Porcentagem de remoção de Cd pela torta das sementes de *C. abyssinica* em função do tempo de contato (C_0 : 10 mg L⁻¹; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).

A cinética de adsorção dos íons Cd sobre a torta das sementes de crambe foi investigada por quatro modelos, denominados: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudoprimeira descreve que a taxa de adsorção é proporcional ao número de locais desocupados pelos solutos (IBRAHIM et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011), dado segundo a forma linearizada da Equação 3:

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

na qual Q_{eq} representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); Q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min) dada em mg g⁻¹; K_1 é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min⁻¹).

Diferentemente do modelo de pseudoprimeira ordem, o modelo cinético de pseudossegunda ordem prediz comportamento de adsorção de natureza química (HO e MCKAY, 1999; MONTANHER, 2005), descrito pela Equação 4:

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

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

O modelo de Elovich descreve cinética de comportamentos de quimissorção (LIU e LIU, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011) e é frequentemente validada para sistemas em que a superfície do adsorvente for heterogênea (DEBRASSI et al., 2011). Este modelo é representado pela Equação 5:

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

na qual A e B são as constantes, sendo que A representa a velocidade de quimissorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção.

Outro modelo cinético muito utilizado é o da difusão intrapartícula. Derivado da Lei de Fick, este modelo assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é o que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005). Este modelo é descrito pela Equação 6:

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

sendo que K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C_i é uma constante (mg g^{-1}) que sugere a espessura do efeito da camada limite.

Devido aos valores dos coeficientes de determinação (R^2), os resultados revelaram (Tabela 1) que os modelos de pseudoprimeira ordem e Elovich não se ajustaram ao dado experimental, diferentemente, quando analisados sob as equações de difusão intrapartícula e pseudossegunda ordem.

Apesar do modelo de difusão intrapartícula ter apresentado R^2 maior do que os modelos de pseudoprimeira ordem e Elovich, ainda assim o modelo de pseudossegunda ordem foi o qual demonstrou melhor linearidade (Figura 6b), valores experimentais de Q_{eq} semelhantes do calculado e o valor obtido de R^2 próximo de 1 (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para adsorção de Cd por torta das sementes de *C. abyssinica*

<i>Pseudoprimeira ordem</i>		$Q_{eq}(exp.)(mg\ g^{-1})$	<i>Pseudossegunda ordem</i>		
$K_1\ (min^{-1})$	-0,010	0,902	$K_2\ (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,217	
$Q_{eq}(cal.)(mg\ g^{-1})$	0,145		$Q_{eq}(cal.)(mg\ g^{-1})$	0,894	
R^2	0,847		R^2	0,998	
<i>Elovich</i>		<i>Difusão intrapartícula</i>			
A	0,602	$K_{id1}\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$	0,022	$K_{id2}(mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$	0,013
B	0,055	$C_{i1}(mg\ g^{-1})$	0,665	$C_{i2}(mg\ g^{-1})$	0,706
R^2	0,874	R^2	0,944	R^2	0,964

A Figura 6 ilustra os ajustes dos modelos cinéticos do processo de adsorção dos íons Cd sobre a torta das sementes de crambe.

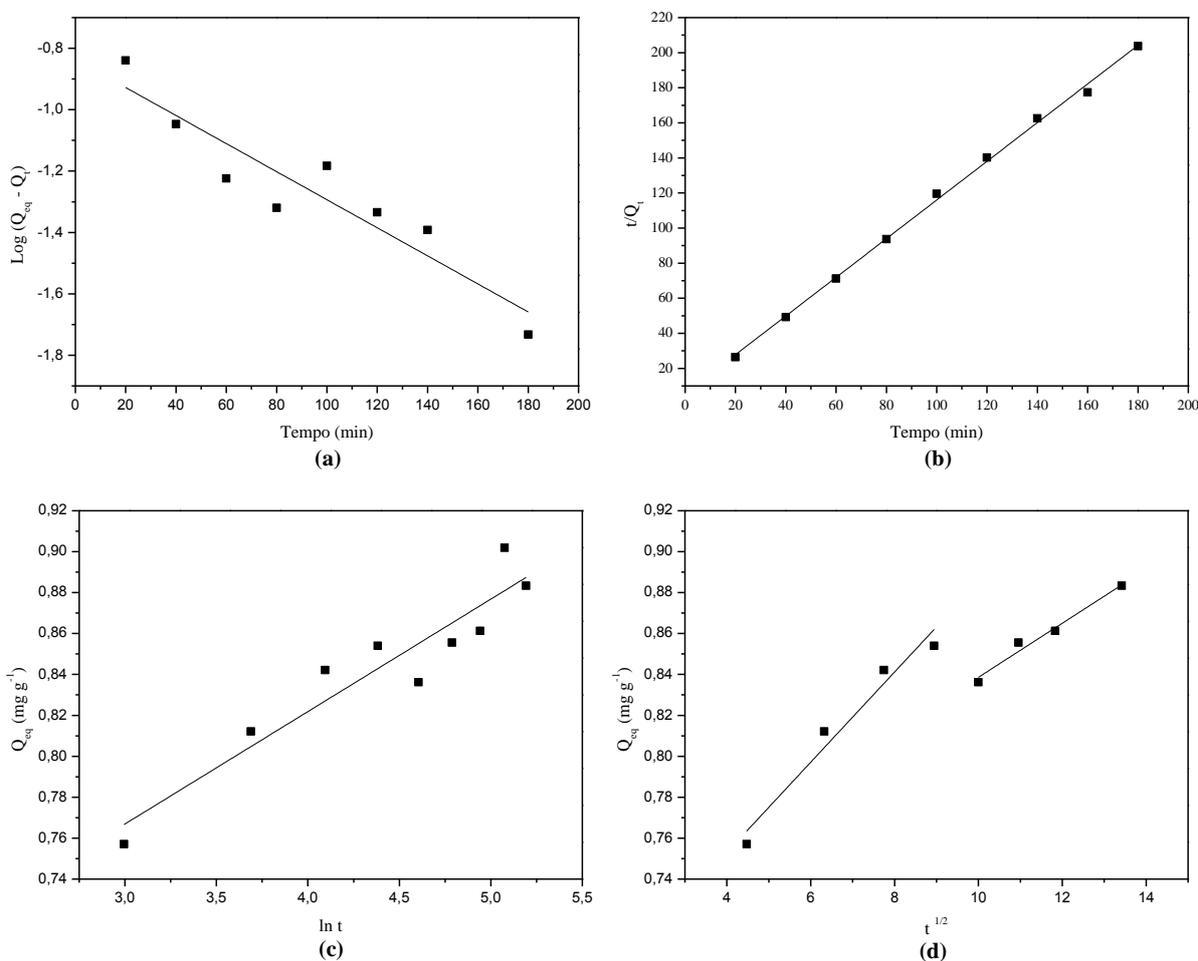


Figura 6: Modelos cinéticos de: a) pseudoprimeira ordem; b) pseudossegunda ordem; c) Elovich e d) difusão intrapartícula para torta das sementes de *C.abysinica* na adsorção de Cd.

Quanto ao modelo de difusão intrapartícula, os valores de C_{i1} e C_{i2} diferentes de zero indicaram que as retas dos gráficos Q_{eq} vs $t^{1/2}$ (Figura 6(d)) não passam pela origem, o que sugere que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação podem estar atuando simultaneamente. Pode-se observar também que há duas linearidades, onde a primeira representa a adsorção na superfície externa e a segunda, ao estágio de adsorção gradual por difusão intrapartícula (CARVALHO et al., 2010).

O estudo cinético em questão reforça estudo bibliográfico realizado por Farooq et al. (2011), em que a biossorção de metais bivalentes sobre diferentes adsorventes, são melhores descritos por modelo de pseudosegunda ordem, indicando desta forma que o controle do mecanismo de velocidade é baseado em uma adsorção química (HO e MCKAY, 1999).

3.2.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são necessárias para mostrar a relação entre a concentração de íons Cd na superfície do adsorvente e no equilíbrio, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do biossorvente (DEBRASSI et al., 2011).

A Figura 7 ilustra as isotermas tanto para o biossorvente crambe quanto para o carvão ativo.

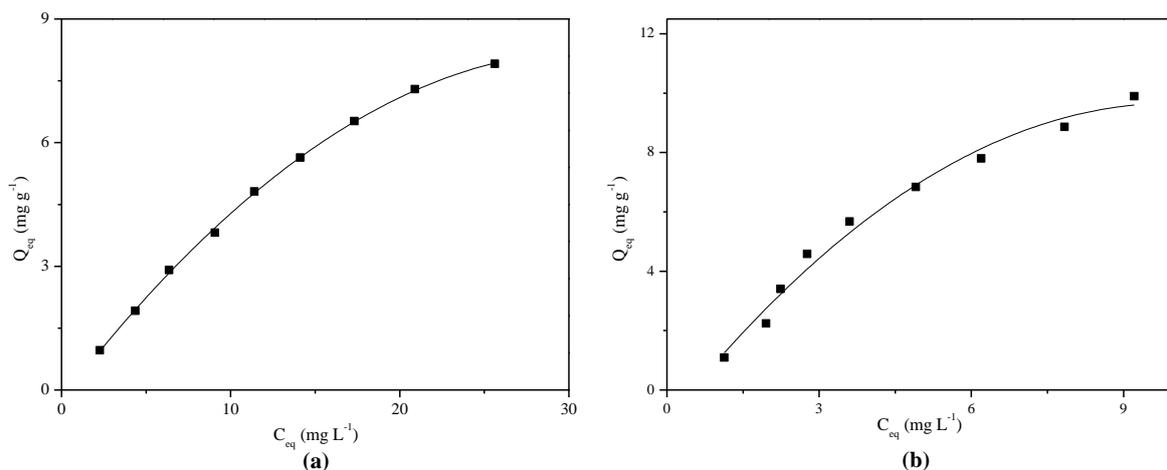


Figura 7: Isotermas de adsorção de Cd sobre a torta de *C. abyssinica* (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 10-90 mg L⁻¹; 60 min; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).

Para interpretação dos dados experimentais, foram empregados os modelos linearizados das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

O modelo de Langmuir (Equação 7) propõe adsorção sobre uma superfície uniforme composta de um número finito de sítios, assumindo uma adsorção em monocamada (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

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

na qual C_{eq} representa a concentração no equilíbrio ($mg L^{-1}$); Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ($mg g^{-1}$). O parâmetro de Langmuir q_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b ou K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

Diferente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich (Equação 8) descreve a adsorção em multicamadas e é aplicável para superfícies heterogêneas (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times \log C_{eq} \quad (8)$$

na qual K_F e n são os dois parâmetros de Freundlich, sendo K_F relacionado com a capacidade de adsorção e n com a intensidade de adsorção e interação do adsorvente pelo sorbato.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Equação 9), é aplicada para determinar a energia de adsorção e distinguir se o processo é de natureza física ou química (FÁVERE et al., 2010; FAROOQ et al., 2011).

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \times \varepsilon^2 \quad (9)$$

na qual Q_{eq} indica a quantidade de íons adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($mol g^{-1}$); Q_d a capacidade de adsorção máxima ($mol g^{-1}$); B_d expressa a energia de adsorção ($mol^2 J^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi, que pode ser obtido pela Equação 10:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (10)$$

na qual: R é constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A constante de D-R, B_d , está relacionada à energia média de sorção (E), descrita por meio da Equação 11:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

As constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e D-R, determinadas pela regressão linear das equações foram dispostas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para torta das sementes de *C. abyssinica* e carvão ativado na adsorção de íons Cd

Parâmetros	Adsorventes	
	<i>C. abyssinica</i>	Carvão ativo
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g^{-1})	19,342	21,258
b ou K_L (L mg^{-1})	0,028	0,094
R^2	0,958	0,936
<i>Freundlich</i>		
K_F (L g^{-1})	0,582	2,137
n	1,178	1,418
R^2	0,991	0,969
<i>Dubinin-Radushkevich</i>		
Q_d (mol g^{-1})	$4,7 \text{ e}^{-4}$	$5,6 \text{ e}^{-4}$
E (kJ mol^{-1})	8,143	9,685
R^2	0,984	0,968

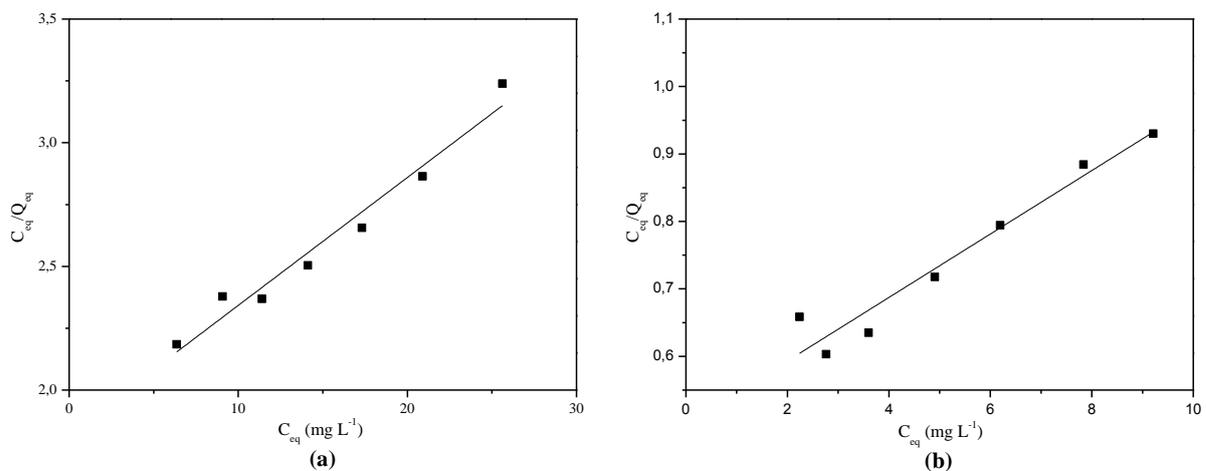
Os modelos de Freundlich e D-R descreveram melhor o processo de adsorção, para ambos os adsorventes, como pode ser observado pelos coeficientes de determinação (R^2) apresentados. Este fato sugere que o processo de adsorção é influenciado pela heterogeneidade da superfície do adsorvente, existindo mais de um tipo de sítio ativo interagindo com o metal, o que indica que a adsorção ocorreu em multicamadas (MONTANHER et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2008).

Quanto ao parâmetro n de Freundlich, ambos os adsorventes apresentaram intensidade de adsorção, pois obtiveram o valor de n maior que 1, o que representa uma adsorção favorável e benéfica segundo Witek-Krowiak et al. (2011).

A capacidade máxima de adsorção calculada e estimada (q_m), do parâmetro de Langmuir para a torta das sementes de crambe, foi de $19,342 \text{ mg g}^{-1}$, resultado este satisfatório, mostrando-se superior a muitos outros biossorventes utilizados na remoção de Cd, como exemplo: espiga de milho (*Zea mays*) (IGWE e ABIA, 2007), palha de trigo (*Triticum aestivum*) (FAROOQ et al., 2011) e casca de arroz (KUMAR e BANDYOPADHYAY, 2006). O valor estimado de q_m de $21,258 \text{ mg g}^{-1}$ para o carvão ativo foi maior do que o apresentado pela torta das sementes de crambe, mas vale ressaltar que o biossorvente derivado do crambe, não sofreu qualquer tratamento prévio, diferentemente do carvão que necessita de muitas etapas de tratamento para poder ser efetivo.

Quanto à variação de energia livre (E) da constante de D-R, que é a energia envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, Farooq et al (2011) e Fávere et al. (2010) colocam que caso o processo de adsorção seja de natureza física, a média de energia é de 1 a 8 kJ mol^{-1} , mas se o processo apresentar natureza química, a E será maior do que 8 kJ mol^{-1} . Pode-se observar (Tabela 2) que os valores de E foram maiores que 8 kJ mol^{-1} , o que confirma, mais uma vez, para ambos os adsorventes a interação química com o metal. Além disso, dados de b de Langmuir, que representa a força de interação, estiveram maiores para o carvão ($0,094 \text{ L mg}^{-1}$) do que para a torta das sementes de crambe ($0,028 \text{ L mg}^{-1}$), o que corrobora com os resultados superiores do valor de E para o adsorvente comercial.

A Figura 8 ilustra as linearizações dos modelos matemáticos estudados da torta das sementes de crambe sobre o metal Cd.



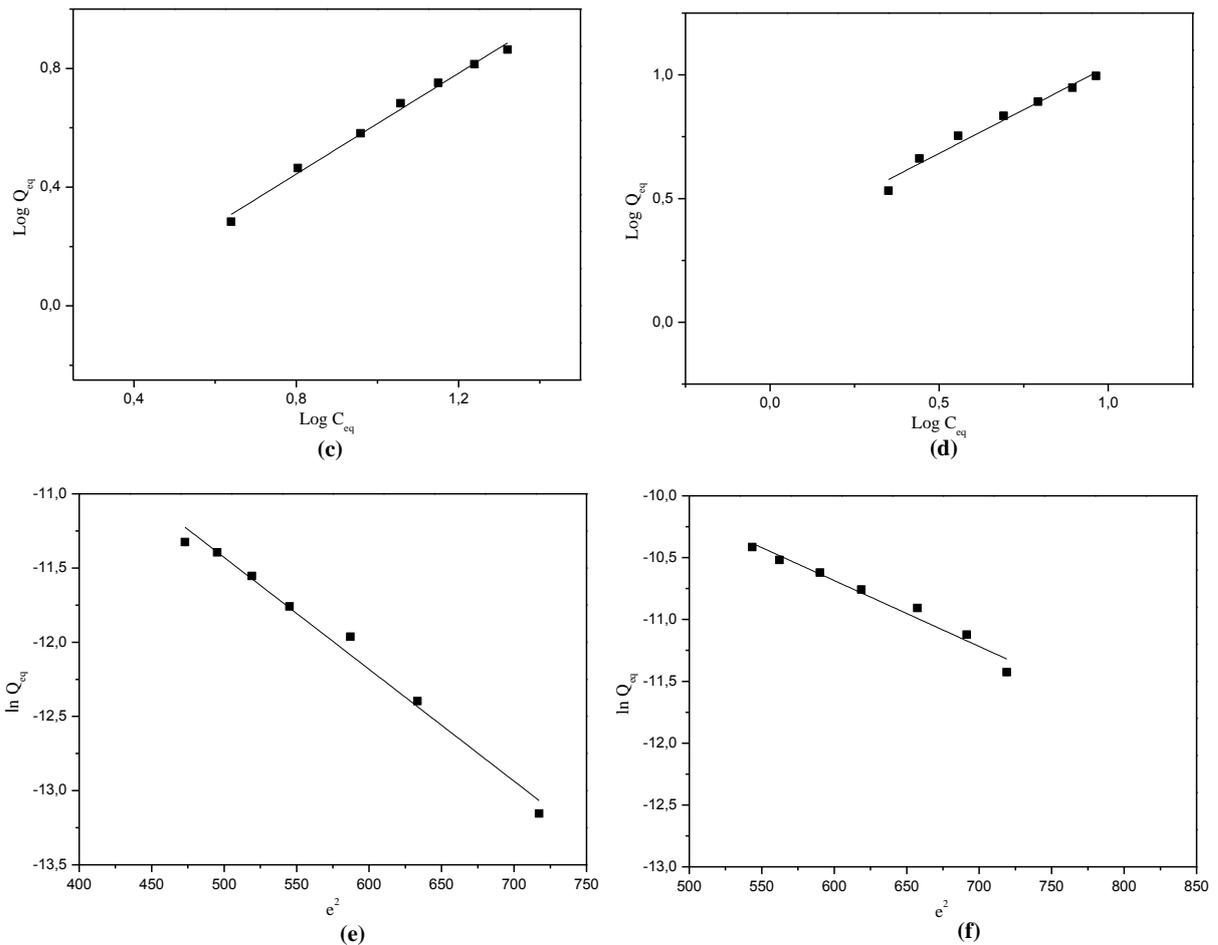


Figura 8: Aplicação das equações de Langmuir (a-crambe; b-carvão ativo); Freundlich (c-crambe; d-carvão ativo); Dubinin-Radushkevich (e-crambe; f-carvão ativo) para adsorção de Cd por torta das sementes de *C.abysinica*.

3.2.4 Dessorção

Por meio do estudo de dessorção foi investigada a reversibilidade do processo de adsorção do material estudado, o que é um parâmetro importante, pois permite explorar as possibilidades da reciclagem do adsorvente e a recuperação dos íons metálicos (PEHLIVAN et al., 2009).

A adsorção dos íons Cd sobre a torta das sementes de crambe foi de 76%, desta quantidade adsorvida, aproximadamente 79% dos íons foram recuperados na dessorção, o que demonstra que a adsorção de Cd pela torta de crambe ocorre principalmente de forma reversível. Já o carvão ativo, teve adsorção de 91% e deste valor foi capaz de dessorver 67% dos íons Cd. Essas diferenças na adsorção e dessorção entre os dois adsorventes pode ser

explicado pelo fato do carvão ativo apresentar maior interação (b) e intensidade de adsorção (n) (Tabela 2) com o metal em estudo.

Esses valores de porcentagem de dessorção podem ser considerados satisfatórios para uma possível reutilização do material adsorvente para novas fases de adsorção (DOS SANTOS et al., 2010).

3.2.5 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura no processo adsorptivo dos íons Cd sobre a torta das sementes de crambe foi avaliada em condições de 25, 35, 45, 55 e 65 °C.

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, incluindo entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), foram utilizadas as Equações 12 e 13:

$$\Delta G = -RT \times \ln K_d \quad (12)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

na qual K_d é a constante de equilíbrio à temperatura T; R é a constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é temperatura (K).

Foi verificado (Tabela 3) que o valor encontrado de ΔS confere que o processo teve maior aleatoriedade do sistema e o decréscimo nos valores de ΔG sugere que a reação é favorável para altas temperaturas (FAROOQ et al., 2011; ABASI et al., 2011).

Tabela 3: Dados experimentais dos parâmetros termodinâmicos para biossorção de Cd pela torta de *C. abyssinica*

Temperatura (K)	Q_{eq} (mg g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
298	3,772	4,017		
308	4,196	3,389		
318	4,557	2,762	62,734	22,711
328	4,892	2,135		
338	5,046	1,507		

Conforme houve a elevação da temperatura ocorreu um aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio de 3,772 para 5,046 mg g⁻¹ (Tabela 3), indicando processo endotérmico, confirmado pelo valor de ΔH positivo, além disso, segundo Smith (1981); Uncun et al., (2008) e Gundogdu et al., (2009) valores de entalpia maiores que 20 kJ mol⁻¹ indicam uma quimiossorção, isso ainda pôde ser confirmado pelo melhor ajuste do modelo cinético de pseudossegunda ordem e o valor acima de 8 kJ mol⁻¹ de E do modelo de D-R.

4 CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização da torta de sementes de crambe mostraram estrutura favorável para adsorção. Neste estudo, obteve-se a melhor adsorção dos íons Cd em soluções com pH 6,0, confirmado a dependência do pH no processo de adsorção pelo valor encontrado de 5,5 na determinação do pH_{PCZ}.

Os modelos de Freundlich e D-R descreveram melhor os dados de adsorção do que o modelo de Langmuir, sendo que o material biossorvente teve uma capacidade máxima de adsorção (q_m) estimada por este modelo em 19,342 mg g⁻¹.

A interação da torta das sementes de crambe com os íons metálicos apontou uma quimiossorção devido ao melhor ajuste de cinética pelo modelo de pseudossegunda ordem, valor da energia média de sorção de D-R maior que 8 kJ mol⁻¹ e o valor de 22,711 kJ mol⁻¹ para a variação de entalpia.

A porcentagem de recuperação do metal foi de 79%, indicando possível reutilização do biossorvente.

Diante dos resultados, este trabalho demonstrou que a torta das sementes crambe, a qual não sofreu nenhum tratamento prévio, pode ser utilizada como um eficiente biossorvente para os íons Cd, sendo uma alternativa para a utilização deste coproduto e assim, uma ferramenta eficaz na remediação dos compartimentos ambientais devido a contaminação por metais pesados tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABASI, C. Y.; ABIA, A. A., IGWE, J. C. Adsorption of iron(III), lead(II) and cadmium(II) ions by unmodified raphia palm (*Raphia hookeri*) fruit endocarp. **Environmental Research Journal**, v. 5, n. 3, p. 104-113, 2011.
- ABDEL-GHANI, N. T.; HEFNY, M., EL-CHAGHABY, G. H. A. F. Removal of lead from aqueous solution using low-cost abundantly available adsorbents. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 67-73, 2007.
- AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1293-1299, mar. 2005.
- BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Preparation of a composite biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* biomass and alginate/polyvinyl alcohol for removal of Cu(II) and Cd(II) ions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Water, air, soil and pollution**, v. 221, n. 4, p. 391-403, abr. 2011.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007. 189 p.
- BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, fev. 2010.
- CARLSON, K. D. et al. **Crambe: New Crop Success. Paper presented at the Third National Symposium on New Crops**. Indianapolis: New Opportunities and Technologies, 1995. 322 p.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 358-363, jan. 2010.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A., Adsorção do corante vermelho congo por derivados de O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificado. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, mar. 2011.
- DEMIRBAS, A. Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, set. 2008.
- DOS SANTOS, V. C. G. et al.. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465. jul. 2010.
- EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; AMIN, N. K.; ABDELWAHAB, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. **Desalination**, v. 223, n. 1-3, p. 162-173, mar. 2008.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, jul. 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**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, ago. 2010.

GASTALDI, G. et al. Characterization and properties of cellulose isolated from the *Crambe abyssinica* hull. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 8, n. 3, p. 205-218, set. 1998.

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

GUNDOGDU, A. et al., Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 62-69, nov. 2009.

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

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

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

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

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 33-42, 2007.

IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: PAQUOT C, HAUFENNE A (eds) **Determination of moisture and volatiles matter content**. DC: Blackwell, Oxford, 1988.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 1, p. 104-109, 2006.

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, jul. 2007.

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

- LIU, T. et al. Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 931–938, abril 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**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, jun. 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, jan. 2005.
- NAIDU, R. et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, v. 45, n. 4, p. 419-429, 1994.
- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n.10, p. 3935-3948, jul. 2008.
- OLIVEIRA, L. S. et al. Use of *Crambe abyssinica* press cake as a biosorbent for wastewater treatment. In: PROCEEDINGS OF THE 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, **Biological & Environmental Engineering**, Cingapura, p. 25-28, 2009.
- PASCOAL NETO, C. et al. ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Sólido State Nuclear Magnetic Resonance**. v. 4, n. 3, p. 143-151, mar. 1995.
- PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**. v. 167, n. 1-3, p. 1203-1208, ago. 2009.
- PEHLIVAN, E. et al. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 9, p. 3520-3527, 2008.
- PITOL, C.; BROCH, D.L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e produção: Crambe**. Maracajú: Fundação MS, 2010. 60 p.
- SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. McGraw-Hill: NewYork, 3ª ed. 1981.
- STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1ª ed. John Wiley & Sons Inc. 2004. 242 p.
- STRUMYLAITE, L. et al. Cadmium concentration in biological media of breastcancer patients. **Breast Cancer Research and Treatment**, v. 125, n. 3, p. 511–517, jan. 2011.
- UNCUN, H., BAYHAN, Y. K., KAYA, Y. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(IV) by *Pinus sylvestris* Linn. **Journal Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 52-59, maio 2008.

WANG, Y. P. et al. A preliminary study on the introduction and cultivation of *Crambe abyssinica* in China, an oil plant for industrial uses. **Industrial Crops Production**, v. 12, n.1, 47-52. 2000.

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

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; jan. 2011.

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, jul. 2005.

CAPÍTULO III – USO DE COPRODUTO DE *CRAMBE ABYSSINICA* HOCHST COMO BIORSORVENTE DE CHUMBO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS

RESUMO

Na busca de materiais alternativos para a remediação de recursos naturais, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade do uso da torta das sementes de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) como biossorvente de chumbo (Pb) em águas. Os parâmetros avaliados foram variações das massas do biossorvente de 200 a 1200 mg, soluções em condições de pH 5,0; 6,0 e 7,0, tempo de contato de 20 à 180 min e temperatura de 25 à 65 °C. As concentrações do metal foram determinadas por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (EAA/chama) e a caracterização do biossorvente foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia do infravermelho (IV) e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). As condições ótimas encontradas foram: massa de 400 mg, pH da solução 7,0 e tempo para equilíbrio de 20 min, as quais foram utilizadas para realizar ensaios de adsorção para a construção da isoterma de equilíbrio, que obteve melhor ajuste pelos modelos matemáticos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os íons Pb tiveram uma intensa interação com o biossorvente, demonstrando quimissorção devido aos resultados obtidos pelos estudos de pseudosegunda ordem, energia livre de D-R, valor da positivo da variação de entalpia e a baixa dessorção dos íons. Referente aos parâmetros termodinâmicos o processo mostrou-se endotérmico e espontâneo Utilizando as mesmas condições empregadas para o biossorvente crambe, estudos comparativos de adsorção e dessorção foram efetuados utilizando carvão ativado comercial. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que é viável a utilização da torta das sementes de crambe como material alternativo para remediação de águas contaminadas com o metal Pb, pois constitui-se um material sustentável de alta aplicabilidade sendo que não necessitou de tratamento prévio.

Palavras-chave: adsorção, águas chumbo, *Crambe abyssinica* Hochst, sustentabilidade

ABSTRACT

In the search of alternative materials for the remediation of the natural resources, this study aimed to evaluate the applicability of using the cake of crambe seeds (*Crambe abyssinica* Hochst) as a biosorbent of lead (Pb) in waters. The evaluated parameters were variations of the biosorbent mass from 200 to 1200 mg, solution's pH of 5.0 to 7.0, contact time from 20 to 180 min and temperature from 25 to 65 °C. The metal concentrations were determined by atomic absorption spectrometry (FAAS) and the characterization of the biosorbent was performed by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and determination of the point of zero charge (pHpzc). The optimal conditions found were: mass of 400 mg, pH of the solution 7.0 and time for the equilibrium 20 min, which were used to perform the tests of adsorption for the construction of the adsorption isotherms, and the best adjustment was obtained for the mathematical models of Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). Beyond that, the Pb ions had an intense interaction with the biosorbent, demonstrating a chemisorption according to the obtained results of the pseudo-second-order tests, free energy of D-R, positive enthalpy variation and low desorption of ions. Relating to the thermodynamics parameters the process shown endothermic and spontaneous nature. Using the same conditions applied for the biosorbent crambe, comparative tests of adsorption and desorption were performed using commercial activated coal. Based on these results, it was found that it is feasible to use of the cake of crambe as an alternative material to the remediation of contaminated waters with Pb, since it is material sustainable and with high applicability even with no previous treatment.

Key-Words: adsorption, waters, lead, *Crambe abyssinica* Hochst, sustainability.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por metais pesados em recursos hídricos é um dos problemas ambientais mais preocupantes, porque esses não são biodegradáveis e podem se acumular nos tecidos vivos, causando várias doenças e desordens (PEHLIVAN et al., 2008).

Dentre os metais pesados, o chumbo (Pb) é considerado altamente perigoso, porque assim que entra no organismo, dispersa imediatamente por todo sistema e provoca efeitos nocivos nos tecidos onde irá se acumular, como: danificação dos glóbulos vermelhos, problemas renais e de audição, mal-estar, anorexia, vômitos e até deficiência mental (PEHLIVAN et al., 2009; GUNDOGDU et al., 2009).

A contaminação por Pb é provocada pelos vários usos deste metal em atividades industriais, como utilização em baterias, soldas, munições, óleo lubrificante e processo de ligas metálicas (TEIXEIRA et al., 2004).

Para tentar minimizar a poluição das águas com metais pesados, os recursos hídricos recebem proteção por meio de legislações, uma delas a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece o valor máximo permitido de 0,033 mg de Pb por litro (BRASIL, 2005), mas a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, estipula valores ainda menores de 0,01 mg L⁻¹ (BRASIL, 2004).

Alguns métodos são utilizados para remover metais pesados de águas, como: coagulação, precipitação química, extração por solvente, osmose reversa, oxidação e redução, deposição eletroquímica, separação por membrana e o uso de resinas poliméricas na troca iônica (WITEK-KROWIAK et al., 2011; IBRAHIM et al., 2010; CHAKRAVARTY et al., 2010; LI et al., 2010), no entanto, essas técnicas são extremamente onerosas quando comparadas com o processo de adsorção (ANWAR et al., 2010).

Segundo Oliveira et al. (2008) o método de adsorção baseia-se na propriedade de adesão de íons em superfícies adsorventes mesmo em concentrações muito baixas (< 100 mg L⁻¹). O material adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, mas ultimamente adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais, estão sendo muito estudados devido a serem eficientes e mais baratos que o adsorvente comercial. Como exemplo de bioadsorventes na remoção de chumbo cita-se a esponja natural (*Luffa cylindrica*) (TARLEY e ARRUDA, 2003); farelo de arroz (MONTANHER et al., 2005); casca de pinus (*Pinus brutia* Ten.) (GUNDOGDU et al., 2009), casca de avelã (*Corylus avellana*) e amêndoa (*Prunus dulcis*)

(PEHLIVAN et al., 2009), bagaço de cana (DOS SANTOS et al. 2010); casca de banana (ANWAR et al., 2010), dentre muitos outros.

Para que um biossorvente seja viável na remoção de metais pesados, esse deve ser de fonte renovável, ter baixo custo, apresentar fácil manuseio e demonstrar menor impacto ambiental (PEHLIVAN et al., 2008).

Diante dessas características, ultimamente vislumbram-se as vantagens oferecidas pela cultura de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) na produção de biosiesel, pois apresenta boa quantidade de óleo, entre 36 a 38%, em suas sementes, fácil cultivo, precocidade na produção e resistência a pragas e doenças (PITOL et al. 2010; WANG et al. 2000). Da extração do óleo das sementes de crambe, obtém-se a torta como coproduto, que não pode ser utilizada na alimentação animal por apresentar características não palatáveis e glucosinolatos, que no sistema digestório são transformados em substâncias tóxicas (PITOL et al., 2010; GASTALDI et al., 1998; CARLSON et al., 1995; OPLINGER et al., 1991).

Desta forma, uma alternativa para uso da torta das sementes de crambe é a sua utilização como material biossorvente, visto que recentemente, estudos demonstraram resultados eficientes quando utilizado esse material na remoção de corante de soluções aquosas (OLIVEIRA et al., 2009). Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade da torta de sementes de crambe na biossorção do metal pesado tóxico Pb presente em soluções aquosas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material e local de estudo:

As sementes de crambe foram obtidas na região do cerrado brasileiro, na cidade de Jataí/GO.

As soluções aquosas foram contaminadas sinteticamente com Pb, utilizando sais de acetato de chumbo neutro P.A. ((CH₃.COO)₂Pb, Vetec, 99%), usando água destilada e deionizada.

Os experimentos e as análises de adsorção foram efetuados na cidade de Marechal Cândido Rondon, no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências

Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná *campus* de Marechal Cândido Rondon e as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia do infravermelho (IV) foram realizadas pelo Departamento de Química na Universidade Estadual de Londrina.

2.2 Preparação e caracterização do biossorvente

As sementes de crambe permaneceram durante 36 h a 60 °C em estufa (Biopar S36 BD) e, em seguida, essas foram trituradas e o óleo extraído por meio de sistema Soxhlet (IUPAC, 1988) obtendo-se a torta, a qual foi seca a 70 °C por 24 h para evaporação do solvente n-hexano (C₆H₁₄, Nuclear).

Posteriormente, as partículas do biossorvente foram padronizadas utilizando peneiras de 14 Mesh.

Para a caracterização morfológica da torta das sementes de crambe por MEV, as amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte e posteriormente metalizadas com ouro até a espessura de 30 nm, utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050. O microscópio de varredura utilizado foi FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV.

Espectros de IV do material adsorvente foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio (KBr) em um aparelho Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform com resolução de 4 cm⁻¹.

Para a caracterização da carga superficial do adsorvente, chamado de ponto de carga de zero (pH_{PCZ}), o procedimento constituiu em fazer a mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) à 0,05 e 0,5 mol L⁻¹, em valores de pH inicial variando de 2,0 à 10,0. Após 24 horas de agitação a 200 rpm e 25 °C em banho termostático tipo Dubnoff (Marconi MA 035), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial versus pH final, em que, para cada concentração de KCl, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH corresponde ao pH_{PCZ} (MIMURA et al., 2010).

2.3 Estudo de adsorção

2.3.1 Influência do pH da solução e massa do adsorvente

Soluções de 10 mg L^{-1} de Pb foram ajustadas para valores de pH 5,0; 6,0 e 7,0, utilizando hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ou ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%), ambos em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Erlenmeyers de 125 mL receberam 50 mL da solução de Pb mais as massas do bioadsorvente que variaram de 200 a 1200 mg. As amostras permaneceram em agitação e temperatura constante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 200 rpm) em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035) durante 90 min. Após esse período, alíquotas de 10 mL foram retiradas, centrifugadas a 3000 rpm (629,77 gravidade) em centrífuga Biosystems HT-81C durante 5 min para determinação das concentrações de Pb por espectroscopia de absorção atômica (GBC 932 AA) modalidade chama (EAA/chama) utilizando curvas com padrões certificados (WELZ e SPERLING, 1999) e um equipamento GBC 932 AA (Vitoria, Austrália), com lâmpada de cátodo oco de chumbo e lâmpada de deutério para a correção de fundo e operado sob as condições recomendadas pelo fabricante: comprimento de onda 228,8 nm, corrente da lâmpada 3mA, altura do queimador 17 mm, taxa e fluxo de acetileno 2 L min^{-1} , taxa de fluxo de ar de 10 L min^{-1} e caudal de aspiração de 5 mL min^{-1} .

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada pela Equação 1:

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

na qual Q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do bioadsorvente (mg g^{-1}), m é a massa do bioadsorvente utilizada (g), C_0 é a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração do metal em equilíbrio na solução (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

2.3.2 Influência do tempo de contato

Erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL da solução de Pb (10 mg L^{-1}) em condição de pH 7,0 mais 400 mg do adsorvente, foram agitados a 200 rpm com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (banho termostatizado tipo Dubnoff Marconi MA 035), em tempos de: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min. Posteriormente alíquotas de 10 mL foram coletadas e centrifugadas (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm ($629,77 \text{ g}$) durante 5 min, para posterior determinação das concentrações de Pb por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os modelos de utilização no ajuste dos resultados de cinética foram baseados em estudos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula

2.3.3 Isotermas de adsorção

Após as condições ótimas pré-estabelecidas nos estudos anteriores (massa de 400 mg, solução de pH 7,0 e tempo de agitação de 20 min), essas foram utilizadas para construção das isotermas. Para isso, 50 mL da solução aquosa do metal Pb em diferentes concentrações iniciais de 10 à 90 mg L^{-1} , foram transferidos para erlenmeyers e agitados a 200 rpm com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Alíquotas de 10 mL das soluções foram coletadas e centrifugadas (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm ($629,77 \text{ g}$), para posteriormente determinar a quantidade de Pb por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando três modelos: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

2.3.4 Estudo de Dessorção

Para o estudo de dessorção o material biossorvente utilizado no ensaio de adsorção foi filtrado, lavado com água destilada e deionizada e seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Posteriormente, foi pesado e adicionado em erlenmeyers com 50 mL de solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (HCl, Vetec, 37%), permanecendo em agitação a 200 rpm com temperatura de 25°C por 20 min. Amostras de 10 mL das soluções foram coletadas,

centrifugadas (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) por 5 min para determinar por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999) a quantidade de Pb que foi desorvido

A porcentagem de desorção (D_p) dos íons Pb foi calculado usando a equação 2:

$$D_p = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

na qual $C_{eq(des)}$ é a quantidade de íons desorvidos (mg) e $C_{eq(ads)}$ é a quantidade de íons adsorvido (mg).

2.3.5 Parâmetros Termodinâmicos

Para estimar o efeito da temperatura na adsorção de Pb pela torta das sementes de crambe, variou-se as temperaturas em 25, 35, 45, 55 e 65 °C, utilizando as condições ótimas estudadas, sendo massa de 400 mg, solução de pH 7,0 (50 mg L⁻¹), tempo de agitação de 20 min a 200 rpm a 25 °C.

Após o tempo de 20 min, alíquotas de 10 mL da solução foram coletadas, centrifugadas a 3000 rpm (629,77 g) por 5 min e determinado por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999) a quantidade de Pb adsorvido nas diferentes temperaturas.

2.3.6 Estudo comparativo com o carvão ativado

Utilizando as condições pré-estabelecidas para o biossorvente crambe (massa de 400 g, pH da solução 7,0 e tempo de agitação de 20 min), foram realizados estudos comparativos de adsorção e desorção de Pb com carvão ativado P.A. (Synth) em pó, pois trata-se do adsorvente mais conhecido e empregado comercialmente (DEBRASSI et al., 2011; IBRAHIM et al., 2010, FRANÇA et al., 2009). Para o ajuste linear das isotermas foram utilizados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do biossorvente

A estrutura da torta das sementes de crambe apresentada micrografias eletrônicas de varredura (Figura 1) mostra uma natureza heterogênea e irregular da biomassa, onde há possibilidade da retenção dos íons metálicos quando presentes na solução aquosa.

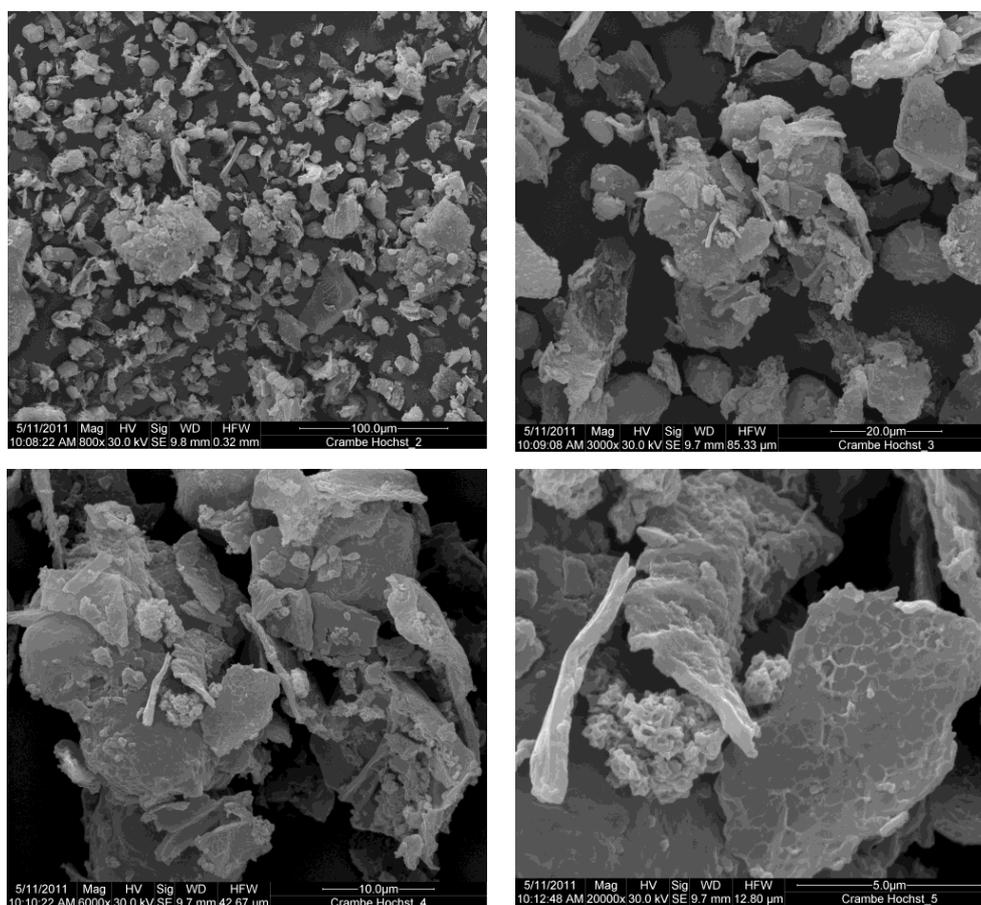


Figura 1: Micrografias eletrônica de varredura da amostra da torta das sementes de *C.abbyssinica*.

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

Na Figura 2 é possível observar os picos em 3328, 2925, 1647, 1537, 1429, 1251 e 1053 cm^{-1} obtidos da análise do espectro do IV da amostra da torta das sementes crambe.

A forte banda em 3328 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H, presente em carboidratos, proteínas, ácidos graxos, celulose, unidades de lignina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010). A banda fina na região de 2925 cm^{-1} sugere o estiramento de ligações C-H dos grupos alcanos (BARBOSA, 2007) e os picos em 1647 a 1429 cm^{-1} ao alongamento vibracional da ligação C-O das amidas e grupos carboxílicos, assim como a banda em 1537 que além do alongamento vibracional de C-O pode ser atribuída ao estiramento de N-H, presente em proteínas. A banda em 1251 é associada também ao estiramento de C-O, mas em fenóis (HAN et al., 2010) e a banda em 1053 cm^{-1} é vinculada ao estiramento de C-O, mas segundo Han et al. (2010) e Pascoal Neto et al. (1995) sugere a presença de lignina, o que é um fato importante, já que lignina tem sido utilizada para adsorção de metais (DERMIBAS, 2008; GUO et al., 2008).

A identificação dos grupos funcionais na biomassa é importante, porque a biossorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e grupos funcionais presentes no biossorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008; DOS SANTOS et al., 2010). A partir da análise do espectro de IV da torta das sementes de crambe, sugere-se que esse material apresenta grupos funcionais, tais como: hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas, que possibilitam a adsorção de metais pesados (NGAH e HANAFIAH, 2008).

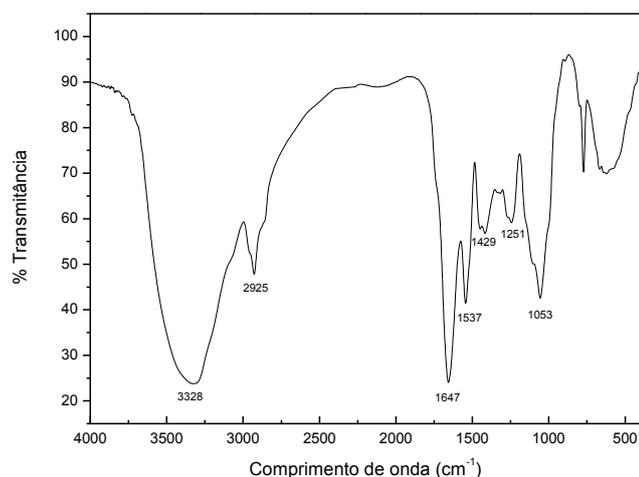


Figura 2: Espectro do IV de amostra da torta das sementes de *C. abyssinica*.

Para entender o mecanismo de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente. A adsorção de cátions é favorecida a um pH maior que o pH_{PCZ} ,

enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um pH menor pH_{PCZ} (TAGLIAFERRO et al., 2011). A Figura 3 mostra que para as duas concentrações de KCl estudadas, o pH_{PCZ} para a torta de crambe foi próximo a 5,5, o que corrobora com os dados obtidos por Oliveira et al. (2009), que também determinou o pH_{PCZ} da torta das sementes de crambe.

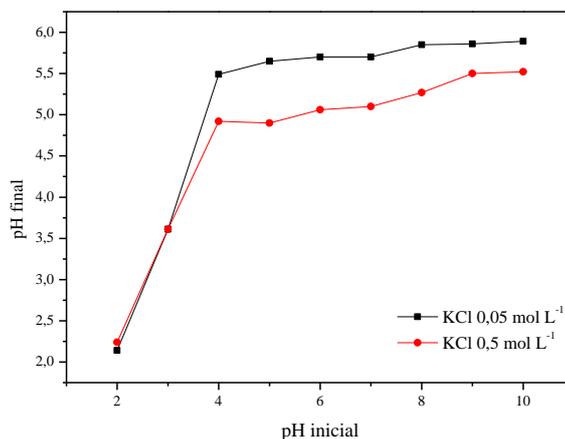


Figura 3: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ} .

3.2 Estudo de adsorção

3.2.1 Influência do pH da solução e massa do adsorvente

O pH da solução é o parâmetro mais importante que controla o processo de adsorção, pois influencia a carga dos sítios ativos, assim como a especiação dos íons metálicos (FAROOQ et al., 2011; GUNDOGDU et al.; 2009). Considerando o valor encontrado de pH_{PCZ} para este estudo, deve-se esperar que para valores de pH menores que 5,5, os grupos superficiais ionizáveis estarão protonados, gerando uma carga líquida positiva que pode causar a repulsão entre a superfície e os cátions em solução, desfavorecendo assim a adsorção (FAROOQ et al., 2011; MIMURA et al., 2010). Desta forma, as soluções para os estudos posteriores foram ajustadas o pH para valores acima do encontrado no pH_{PCZ} , sendo a solução de pH 7,0, a qual demonstrou melhor resultado (Figura 4), obtendo uma maior porcentagem de remoção dos íons Pb do que as demais.

Mesmo conhecendo que condições de pH acima de 6,0 para o Pb podem causar a precipitação do metal (IBRAHIM et al., 2010), a escolha da solução com pH 7,0 para os estudos posteriores se deu primeiramente pelos resultados obtidos no estudo do estudo de pH

(Figura 4) e também devido as concentrações utilizadas no experimento serem inferiores a muitos ensaios de adsorção, não havendo percebido a presença de cristais e turbidez na solução, indicando a precipitação (FAROOQ et al., 2011). Além disso, trabalhos realizados por Pehlivan et al. (2009), Gundogdu et al. (2009) e Tarley e Arruda (2003) utilizando biossorventes de origem vegetal, demonstraram uma alta capacidade de adsorção de Pb em pH 7,0.

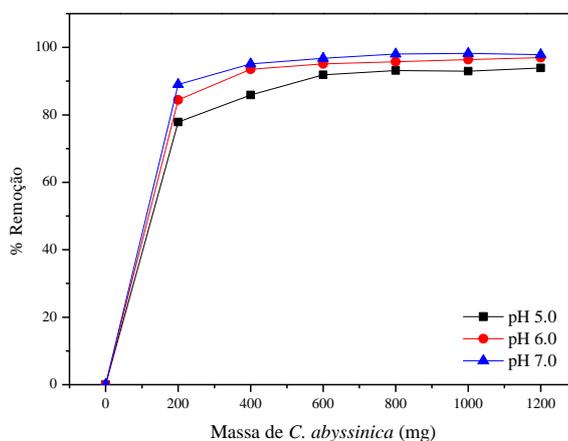


Figura 4: Porcentagem de remoção de Pb pela torta das sementes *C.abysinica* em função da variação da massa do adsorvente e pH da solução (C_0 : 10 mg L⁻¹; 90 min; 200 rpm; 25 °C).

Quanto a variação das massas do biossorvente, sabe-se que com o aumento da massa há mais superfície, ou seja, mais sítios ativos ficam disponíveis para a adsorção do metal, mas verifica-se na Figura 4, que para massas maiores de 400 mg, a porcentagem de adsorção se manteve constante, atingindo o equilíbrio. A partir deste ponto ocorre a agregação parcial do adsorvente, o que resulta em uma diminuição na área de superfície e o declínio na quantidade adsorvida por massa do biossorvente (Q_{eq}) devido a forças de repulsão entre os compostos de soluto no sólido e aqueles livres na solução (MONTANHER et al., 2005; KUMAR e PORKODI, 2007; KARTHIKEYAN et al., 2007).

Desta forma, os sítios de adsorção mantêm-se ocupados, o que possibilita deduzir que para uma remoção mais econômica de uma dada quantidade de íons metálicos, deve-se utilizar pequenos lotes do biossorvente, do que somente um único lote (MONTANHER et al., 2005).

Desta forma, conforme os resultados, a quantidade da torta das sementes de crambe usada nos estudos posteriores foi de 400 mg.

3.2.2 Efeito do tempo de contato

A cinética de adsorção para este estudo foi muito rápida, pois a partir de 20 min mais de 94% dos íons Pb haviam sido removidos da solução de 10 mg L^{-1} pela torta das sementes de crambe (Figura 5), dados esses que são similares com os obtidos por Tarley e Arruda (2003) que utilizou a esponja natural (*Luffa cylindrica*) na adsorção de Pb.

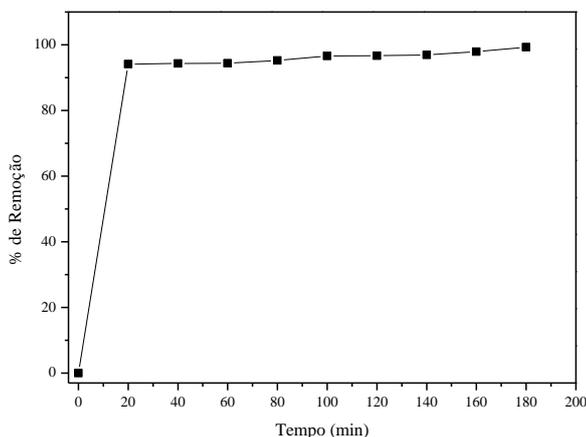


Figura 5: Porcentagem de remoção de Pb pela torta das sementes de *C. abyssinica* em função do tempo de contato (C_0 : 10 mg L^{-1} ; 400 mg; 200 rpm; 25°C).

A cinética de adsorção dos íons Pb sobre a torta das sementes de crambe foi investigada por quatro modelos, denominados: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudoprimeira descreve que a taxa de adsorção é proporcional ao número de locais desocupados pelos solutos (IBRAHIM et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011). Esse modelo é dado segundo a forma linearizada da Equação 3:

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

na qual Q_{eq} representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); Q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min) dada em mg g^{-1} ; K_1 é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Diferentemente do modelo de pseudoprimeira ordem, o modelo cinético de pseudossegunda ordem prediz comportamento de adsorção de natureza química (HO e MCKAY, 1999; MONTANHER, 2009), descrito pela Equação 4:

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

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

O modelo de Elovich descreve cinética de comportamentos de quimissorção (LIU e LIU, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011) e é frequentemente validada para sistemas em que a superfície do adsorvente for heterogênea (DEBRASSI et al., 2011).

A Equação 5 representa a equação de Elovich:

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

na qual A e B são as constantes, sendo que A representa a velocidade de quimissorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção.

Outro modelo cinético muito utilizado é o da difusão intrapartícula. Derivado da Lei de Fick, este modelo assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é o que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005). Este modelo é dado segundo a Equação 6:

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

sendo K_{id} a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C_i é uma constante (mg g^{-1}) que sugere a espessura do efeito da camada limite.

A Tabela 1 mostra que o coeficiente de determinação (R^2) de 0,875 apresentado para o modelo de pseudoprimeira ordem não é adequado para descrever o processo de cinética de biossorção dos íons Pb pela torta das sementes de crambe (Tabela 1), igualmente para o modelo de Elovich, que teve o valor de R^2 de 0,772, demonstrando que este modelo também não se aplica para este estudo de cinética. Mas, de acordo com Farooq et al. (2011), a literatura mostra que o modelo de Elovich é pouco usado para sistemas de biossorção e poucos exemplos mostram a aplicação deste modelo para estudo cinético.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para torta de *C.abysinica* na adsorção de íons Pb

<i>Pseudoprimeira ordem</i>		$Q_{eq}(\text{exp.})(\text{mg g}^{-1})$	<i>Pseudossegunda ordem</i>	
$K_1 (\text{min}^{-1})$	-0,007			$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$
$Q_{eq}(\text{cal.}) (\text{mg g}^{-1})$	0,081	1,228	$Q_{eq}(\text{cal.}) (\text{mg g}^{-1})$	1,227
R^2	0,875		R^2	0,999
<i>Elovich</i>		<i>Difusão intrapartícula</i>		
A	1,104	$K_{id} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	0,048	
B	0,018	$C_i (\text{mg g}^{-1})$	1,141	
R^2	0,772	R^2	0,946	

A difusão intrapartícula não é o fator de controle na cinética de biossorção para este estudo, devido ao fato de que a reta apresentada pelo gráfico deste modelo de difusão intrapartícula (Figura 6d) não passa pela origem (REDDY et al., 2010; CARVALHO et al., 2010) e o valor de C_i é diferente de zero (Tabela 1). Além disso o R^2 de 0,946 obtido para este modelo, não é satisfatório quando comparado ao modelo de pseudossegunda ordem, que teve valor de R^2 (0,999) próximo a unidade e os valores experimentais da quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}) próximo do calculado (Tabela 1)

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

Na Figura 6 é possível visualizar os ajustes obtidos dos modelos cinéticos do processo de adsorção dos íons Pb sobre a torta das sementes de crambe.

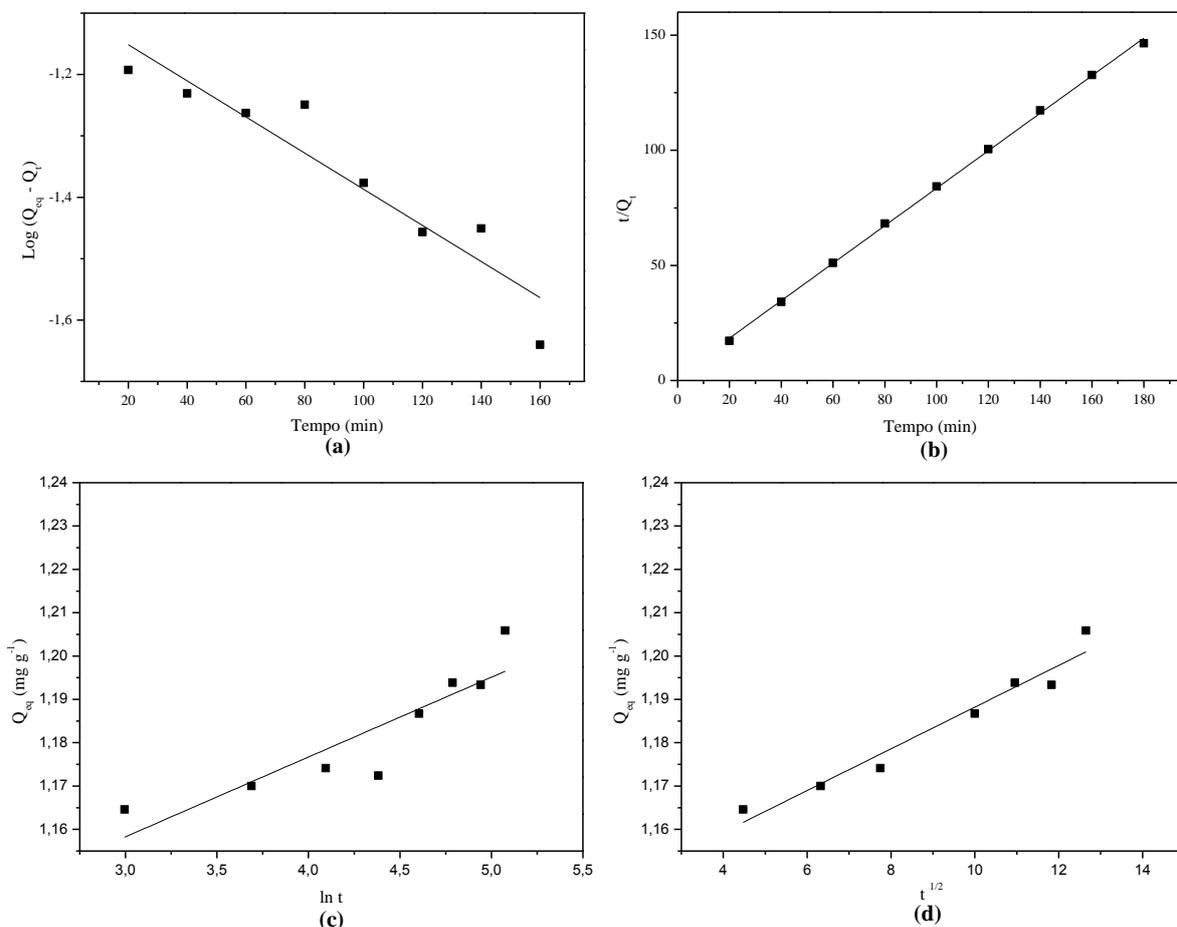


Figura 6: Modelos cinéticos de: a) pseudoprimeira ordem; b) pseudossegunda ordem; c) Elovich e d) difusão intrapartícula para torta das sementes de *C. abyssinica* na adsorção de Pb.

3.2.3 Isotermas de adsorção

Determinadas as melhores condições no processo de adsorção pela torta das sementes de crambe, essas foram utilizadas para a construção das isotermas de adsorção, exibindo a relação entre a quantidade de íons Pb adsorvidos na superfície do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração na fase aquosa no equilíbrio (C_{eq}).

A Figura 7 ilustra as isotermas de adsorção do Pb para o crambe (a) e o carvão ativado (b).

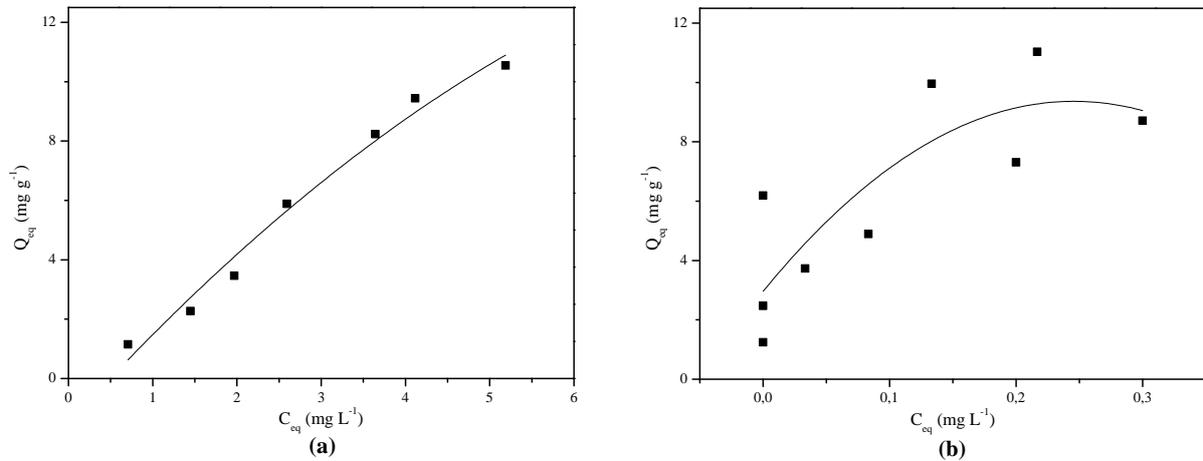


Figura 7: Isotermas de adsorção de Pb sobre: (a) torta de *C. abyssinica* e (b) carvão ativado (C_0 : 10-90 mg L⁻¹; 20 min; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).

Para interpretação dos dados experimentais, foram empregados os modelos linearizados das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

O modelo de Langmuir (Equação 7) propõe adsorção sobre uma superfície uniforme composta de um número finito de sítios, assumindo uma adsorção em monocamada (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

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

na qual: C_{eq} representa a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹); Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹). O parâmetro de Langmuir q_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b ou K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

Diferente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich (Equação 8) descreve a adsorção em multicamadas e é aplicável para superfícies heterogêneas (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times \log C_{eq} \quad (8)$$

na qual K_F e n são os dois parâmetros de Freundlich, sendo K_F relacionado com a capacidade de adsorção e n com a intensidade de adsorção e interação do adsorvente pelo sorbato.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Equação 9), é aplicada para determinar a energia de adsorção e distinguir se o processo é de natureza física ou química (FÁVERE et al., 2010; FAROOQ et al., 2011).

$$\ln Q_{\text{eq}} = \ln Q_{\text{d}} - B_{\text{d}} \times \varepsilon^2$$

onde: Q_{eq} indica a quantidade de íons adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}); Q_{d} a capacidade de adsorção máxima (mol g^{-1}); B_{d} expressa a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi, que pode ser obtido pela Equação 10:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{\text{eq}}} \right) \quad (10)$$

onde: R é constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A constante de D-R, B_{d} , está relacionada à energia média de sorção (E), descrita por meio da Equação 11:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_{\text{d}}}} \quad (11)$$

As constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e D-R, determinadas pela regressão linear das equações foram dispostas na Tabela 2.

De acordo com os coeficientes de determinação (R^2) das linearizações das isotermas em estudo (Tabela 2), observa-se que os modelos de Freundlich e D-R tiveram melhor ajuste para o bioadsorvente crambe do que o modelo de Langmuir.

O comportamento não linear dos pontos (Figura 8a) indica que o modelo de Langmuir não é recomendado para obtenção da capacidade máxima de adsorção em monocamada do crambe pelo Pb. Resultado semelhante foi verificado por Tarley e Arruda (2003) na adsorção de Pb pela esponja vegetal. Diferentemente do que ocorreu para o carvão ativo, que teve R^2 de 0,940 para esse modelo matemático, sugerindo uma adsorção em monocamada e com capacidade máxima (q_{m}) de $8,555 \text{ mg g}^{-1}$, além disso o carvão demonstrou forte interação com o Pb devido ao valor do parâmetro b ou K_{L} de $52,183 \text{ L mg}^{-1}$.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para torta das sementes de *C abyssinica* e carvão ativado na adsorção dos íons Pb

	Adsorventes	
	<i>C. abyssinica</i>	Carvão ativado
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g ⁻¹)	-16,366	8,555
b ou K_L (L mg ⁻¹)	-0,092	52,183
R^2	0,712	0,940
<i>Freundlich</i>		
K_F (L g ⁻¹)	2,093	18,020
n	0,984	2,189
R^2	0,985	0,671
<i>Dubinin-Radushkevich</i>		
Q_d (mol g ⁻¹)	$6,2 e^{-2}$	$3,4 e^{-4}$
E (kJ mol ⁻¹)	8,427	13,975
R^2	0,985	0,680

Segundo Witek-Krowiak et al. (2011) quando o parâmetro n da isoterma de Freundlich estiver acima de 1, indica que o processo de adsorção do metal sobre o adsorvente ocorre de forma satisfatória e favorável, com a presença de sítios altamente energéticos. O valor encontrado deste parâmetro para biossorvente crambe ficou muito próximo de 1, sendo de 0,984.

Quanto a variação de energia livre da constante de D-R (E) o biossorvente crambe obteve valor de 8,427 kJ mol⁻¹ o que indica uma possível quimiossorção, já que quando o processo de adsorção for de natureza química, a média de energia será maior do que 8 kJ mol⁻¹ (FÁVERE et al., 2010).

Conforme observado na Tabela 2 os modelos de Freundlich e D-R não se ajustaram para explicar o processo de adsorção pelo carvão ativo, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas nos modelos, já que tiveram seus valores de R^2 afastados positivamente de 1.

A Figura 8 representa as linearizações da isoterma de Pb sobre a torta de crambe, pelos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R.

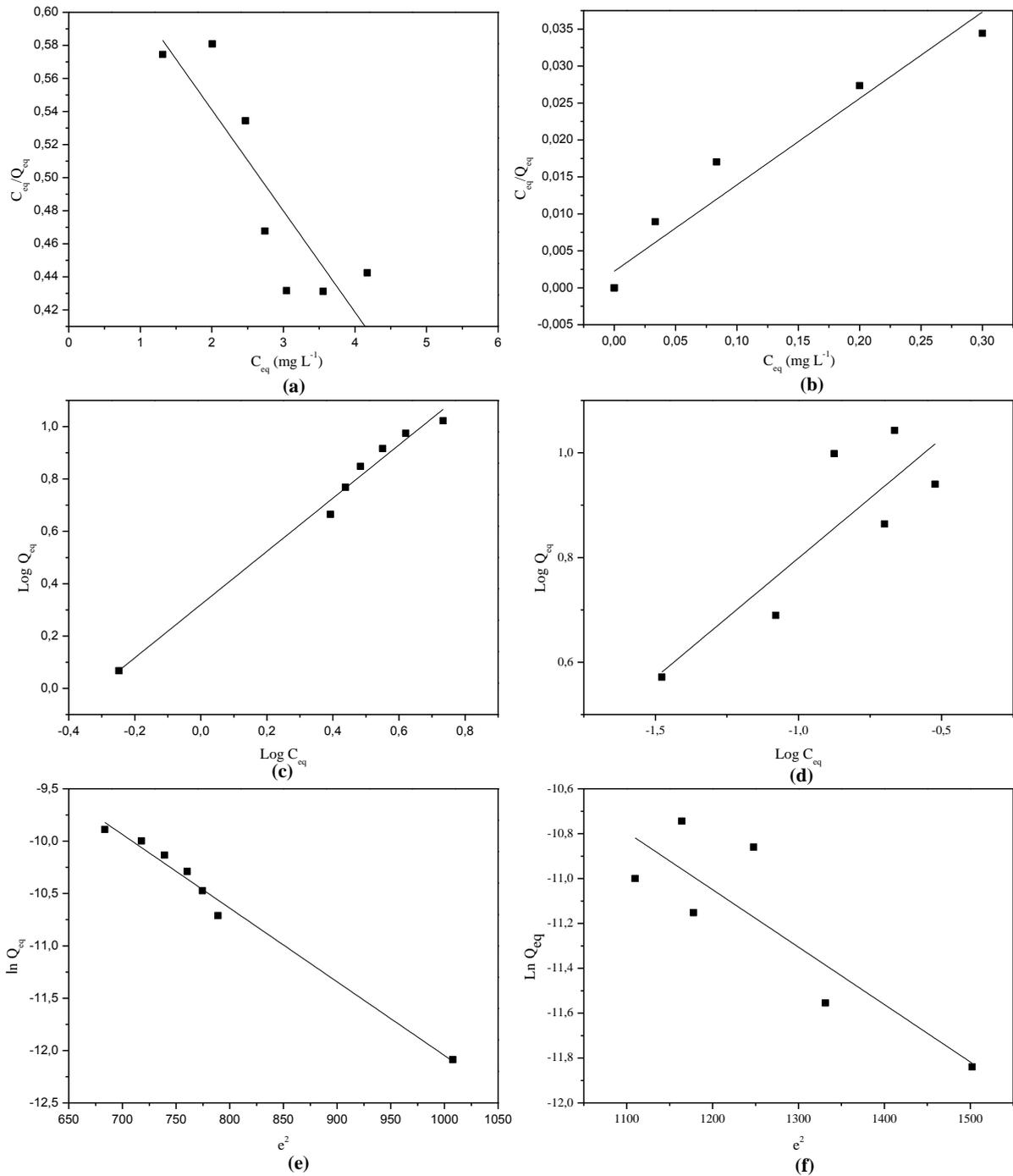


Figura 8: Aplicação das equações de Langmuir (a-crambe; b-carvão ativo); Freundlich (c crambe; d-carvão ativo); Dubinin-Radushkevich (e-crambe; f-carvão ativo) para adsorção de Pb por torta das sementes de *C. abyssinica*.

3.2.4 Estudos de dessorção

O estudo de dessorção ajuda a elucidar o comportamento de adsorção, a recuperação dos íons metálicos adsorvidos e a possível reutilização do adsorvente (IBRAHIM et al., 2010).

Os resultados mostraram que dos 97% dos íons Pb que haviam sido adsorvidos no estudo de isotermas, aproximadamente 35% foram dessorvidos no ensaio de dessorção, o que demonstra que a adsorção de Pb pelo bioissorvente crambe ocorre principalmente de forma irreversível, sendo que há forte interação entre o chumbo e o adsorvente, indicando uma quimiossorção, confirmando os dados apresentados pela cinética de pseudossegunda ordem e a energia média de sorção de D-R. Resultados semelhantes de dessorção foram obtidos por Pehlivan et al. (2009) utilizando casca de avelã e amêndoa em estudo com Pb.

O carvão ativado, no entanto, dessorveu cerca de 57 % dos 99,8% dos íons Pb adsorvidos, o que sugere a possível reutilização deste adsorvente (DOS SANTOS et al., 2010).

Apesar dos resultados obtidos quanto a dessorção demonstrarem que o bioissorvente testado não apresenta a possível reutilização satisfatória, vale ressaltar que o mesmo não sofreu nenhum tratamento prévio e desta forma, há necessidade de novos estudos com outros tratamentos para remoção dos íons Pb pelo bioissorvente, como diferentes soluções extratoras entre elas H₂SO₄, HNO₃ e EDTA (MATA et al., 2009; IBRAHIM et al., 2010). Outra alternativa é a incineração do adsorvente, já que o bioissorvente trata-se de um coproduto, com de baixo custo e disponível em larga escala, no entanto, essa técnica possui elevado custo e caso não sejam tomados os devidos cuidados, traz prejuízos ao meio ambiente com emissão de poluentes tóxicos (ATKINSON et al., 1998; VOLESKY, 1987).

3.2.5 Efeito da temperatura

A influência da temperatura no processo adsorativo de Pb pela torta das sementes de crambe foi avaliada em condições de 25, 35, 45, 55 e 65 °C.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), foram determinados e avaliados usando as Equações 12 e 13:

$$\Delta G = -RT \times \ln K_d \quad (12)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

em que: K_d é o coeficiente de distribuição do adsorbato; T é a temperatura (K); e R , a constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Na Figura 9 observa-se que a elevação da temperatura promoveu maior quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}), indicando um processo endotérmico (Tabela 3).

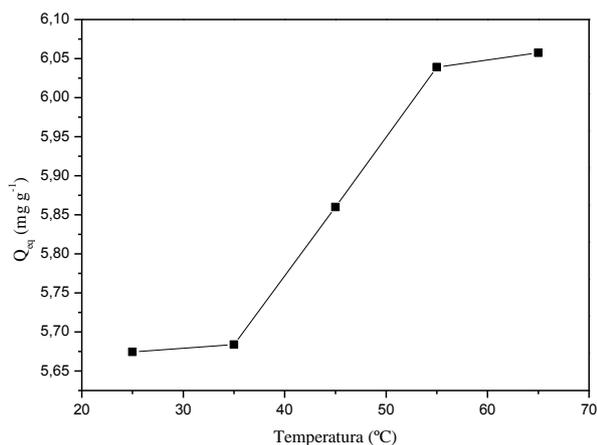


Figura 9: Capacidade de adsorção de Pb pela torta de *C. abyssinica* em função da variação de temperatura (C_0 : 50 mg L^{-1} ; 20 min; 400 mg; 200 rpm)

O comportamento endotérmico do sistema pôde ser confirmado com o valor positivo de $40,738 \text{ kJ mol}^{-1}$ de entalpia, além disso valores acima de 20 kJ mol^{-1} para esse parâmetro indicam uma quimiossorção (SMITH, 1981; UNCUN et al., 2008; GUNDOGDU et al., 2009) (Tabela 3).

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para bioadsorção de Pb pela torta das sementes de *C. abyssinica*

Temperatura (K)	Q_{eq} (mg g^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
298	4,037			-41,899
308	3,507			-43,307
318	2,067	140,739	40,738	-44,714
328	1,083			-46,122
338	0,692			-47,529

A diminuição dos valores de ΔG em função do aumento da temperatura demonstra que a adsorção de Pb sobre a torta de crambe ocorre mais facilmente em temperaturas maiores e os valores negativos deste parâmetro sugere que o processo de adsorção desses íons na biomassa é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo o valor de ΔG , mais energeticamente favorável é o processo (DEBRASSI et al., 2011).

Outra característica observada quanto ao estudo termodinâmico, foi referente aos valores positivos de ΔS , o que demonstra aleatoriedade na interface sólido-soluto durante a biossorção (OLIVEIRA et al., 2008).

4 CONCLUSÃO

A torta das sementes de crambe apresentou estrutura favorável para o processo de adsorção, tanto pela morfologia caracterizada pelo MEV quanto pelos grupos funcionais indicados pelo IV.

As soluções de pH 7,0 demonstraram melhor remoção dos íons Pb pela torta de crambe e a massa de 400 mg foi o suficiente para o equilíbrio do sistema.

Os modelos de Freundlich e D-R descreveram melhor os dados de adsorção do que o modelo de Langmuir e a forte interação da torta das sementes de crambe com os íons Pb apontou uma quimiossorção, confirmada pelo modelo de pseudossegunda ordem, valor da energia livre de D-R, o valor de ΔH além da baixa porcentagem de adsorção do metal.

Diante dos resultados, este trabalho demonstrou que a torta das sementes de crambe, a qual não sofreu nenhum tratamento prévio, pode ser utilizada como um eficiente biossorvente para remoção dos íons Pb em águas, sendo uma alternativa para a utilização deste coproduto e assim, uma ferramenta eficaz na remediação dos compartimentos ambientais contaminados por esse elemento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANWAR, J. et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 1752-1755, jan. 2010.

ATKINSON, B. W., BUX, F. E KASAN, H. C. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, **Water Sa**, v. 24, n. 2, p. 129-135, jun. 1998.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UFV: Viçosa, 2007. 189 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n° 518**, Brasília, DF, 2004. 28 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução n° 357**, Brasília, DF, 2005, 63 p.

CARLSON, K. D. et al. **Crambe: New Crop Success. Paper presented at the Third National Symposium on New Crops**. Indianapolis: New Opportunities and Technologies, 1995. 322 p.

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

CHAKRAVARTY, P.; SARMA, N. S.; SARMA, H. P. Removal of lead(II) from aqueous solution heartwood of *Areca catechu* powder. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 16-21, jun. 2010.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T, RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados de O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificado. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, mar. 2011.

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

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, soil pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, jul. 2011.

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

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, jul. 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**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, ago. 2010.

FRANÇA, 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, nov. 2009.

GASTALDI, G. et al. Characterization and properties of cellulose isolated from the *Crambe abyssinica* hull. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 8, n. 3, p. 205-218, set. 1998.

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

GUNDOGDU, A. et al., Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 62-69, nov. 2009.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metals ions on lignin. **Journal Hazard Materials**, v. 151, n. 1, p. 134-142, fev. 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, n. 4, p. 1140-1149, mar. 2010.

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

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, n. 1-3, p. 377-385, out. 2010.

IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: PAQUOT C, HAUFENNE A (eds) **Determination of moisture and volatiles matter content**. DC: Blackwell, Oxford, 1988.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; IYER, C. S. P. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum sp.* for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 452-455, jan. 2007.

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, jul. 2007.

LI, Y.; YUE, Q.; GAO, B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. **Journal Hazard Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 455-461. jun. 2010.

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

MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289-301, 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**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, jun. 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, jan. 2005.

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

OLIVEIRA, L. S. et al. Use of *Crambe abyssinica* press cake as a biosorbent for wastewater treatment. In: PROCEEDINGS OF THE 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, **Biological & Environmental Engineering**, Cingapura, p. 25-28, 2009.

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. 1-2, 507-512, jun. 2008.

OPLINGER, E. S. **Crambe, alternative field crops manual**. University of Wisconsin and University of Minnesota. St. Paul, MN 55108, jul. 1991.

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

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

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 1203-1208, ago. 2009.

PITOL, C.; BROCH, D.L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e produção: Crambe**. Maracajú: Fundação MS, 2010. 60 p.

REDDY, H. K. et al. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 831-838, fev. 2010.

SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3^a ed. McGraw-Hill: New York, 1981. 676 p.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1^a ed. John Wiley and Sons Inc. 2004. 242 p.

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

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

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

UNCUN H.; BAYHAN Y. K.; KAYA, Y. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(IV) by *Pinus sylvestris* Linn. **Journal Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 52-59, maio 2008.

VOLESKY, B. Biosorbents for Metal Recovery. **Trends in Biotechnology**, v. 5, n. 4, p. 96-101, set. 1987.

WANG, Y. P. et al. A preliminary study on the introduction and cultivation of *Crambe abyssinica* in China, an oil plant for industrial uses. **Industrial Crops Production**, v. 12, n.1, 47-52, 2000.

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

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; jan. 2011.

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, jul. 2005.

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS UTILIZANDO TORTA DAS SEMENTES DE CRAMBE ABYSSINICA HOCHST COMO MATERIAL BIORSORVENTE

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia do uso da torta das sementes de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) como biossorvente na remoção do metal pesado cromo (Cr) de soluções contaminadas. Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi realizada a caracterização do biossorvente. A influência de diversas condições na adsorção dos íons, como soluções em diferentes condições de pH (5,0; 6,0 e 7,0), variação das massas do biossorvente (200 à 1200 mg), tempo de contato (20 à 180 min) e temperatura (25 à 65°C) foram investigadas e as concentrações do metal determinadas por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (EAA/chama). Nos ensaios para obtenção das isotermas, os modelos matemáticos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) se ajustaram melhor aos dados experimentais. O estudo de dessorção demonstrou que há intensa interação entre o metal e o adsorvente, o que confirma os dados do modelo de pseudossegunda ordem e energia média de D-R para uma quimiossorção. A capacidade máxima de adsorção (q_m) do biossorvente foi estimada em 6,807 mg g⁻¹. A fim de estudo comparativo com um adsorvente comercial, foi utilizado o carvão ativado para os ensaios de isoterma e dessorção. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que a torta das sementes de crambe foi eficaz na remoção de Cr em soluções aquosas, sendo viável sua utilização como material alternativo para remoção desse metal, além de se tratar de um coproduto, o qual não sofreu tratamento prévio.

Palavras-chave: Adsorção, *Crambe abyssinica* Hochst, cromo, sustentabilidade, águas

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the efficacy of the use of the cake of crambe seeds (*Crambe abyssinica* Hochst) as a biosorbent in the removal of chromium of contaminated solutions. By the use of scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and the determination of the point of zero charge (pHpzc), was performed the characterization of the biosorbent. The influence of many conditions in the adsorption of ions, as solutions in different conditions pH (5.0, 6.0 and 7.0), variation of the biosorbent masses (200 to 1200 mg), contact time (20 to 180 min) and temperature (25 to 65 °C) were investigated and the concentrations of the metal determined by atomic absorption spectrometry (FAAS). In the tests for the obtaining of the isotherms, the mathematical models of Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) has been better adjusted to the experimental data. The test of desorption shown intense interaction between the metal and the adsorbent, what confirm the data from the pseudo second-order test and the average energy of D-R for a chemisorption. The higher capacity of adsorption (q_m) of the biosorbent was of 6.807 mg g⁻¹. For the comparative study with one commercial adsorbent, was used the activated coal for the isotherm and desorption tests. Facing the obtained results, it was concluded that the cake of crambe seeds was effective in the removal of Cr in aqueous solutions, and it's utilization viable as a alternative material for the removal of this metal, besides of present itself as a byproduct, not needing a previous treatment.

Key-words: adsorption, *Crambe abyssinica* Hochst, chromium, sustainability, waters

1 INTRODUÇÃO

O *Crambe abyssinica* Hochst (crambe) é uma planta pertencente a família das crucíferas que tem despertando grande interesse devido ao teor de óleo total presente em suas sementes entre 36 à 38%. O óleo de crambe é utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo lubrificantes, produção de aditivos, polímeros, base para tintas e revestimentos, além de vislumbrarem-se as vantagens oferecidas pela cultura para a produção de biodiesel, pois além da boa quantidade de óleo oferecida, apresenta fácil cultivo, precocidade na produção e resistência a pragas e doenças (PITOL et al. 2010; WANG et al. 2000).

Da extração do óleo das sementes de crambe, obtém-se a torta como coproduto. Muitas tortas de materiais vegetais são utilizadas na alimentação animal devido a seu potencial nutritivo, mas apesar da torta de crambe possuir aproximadamente 27 à 35% de proteínas (CARLSON et al., 1996), essa não pode ser utilizada como suplemento alimentar, por apresentar características não palatáveis e conter glucosinolatos, na ordem de 8 à 10% em massa de semente, que no sistema digestório são transformados em substâncias tóxicas que podem causar danos (PITOL et al., 2010; GASTALDI et al., 1998; CARLSON et al., 1995; OPLINGER et al., 1991).

No entanto, recentemente, estudos de adsorção exibiram resultados eficientes quando utilizado a torta das sementes de crambe na remoção de corante de soluções aquosas (OLIVEIRA et al., 2009).

A utilização de coprodutos agroindustriais no processo de adsorção para a remediação de efluentes aquáticos é uma opção atraente e promissora para o meio ambiente (IBRAHIM, et al., 2010), visto que esses materiais são de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental (PEHLIVAN et al., 2008) em comparação aos adsorventes tradicionais.

A técnica de adsorção vem sendo incentivada, principalmente quando trata-se da contaminação hídrica por metais pesados tóxicos, já que esses elementos causam grande impacto ao meio ambiente, pois não são biodegradáveis e trazem sérios riscos a saúde caso seus limites permitidos sejam excedidos (PANG et al., 2010).

Dentre os metais pesados, o cromo (Cr^{3+}), que apesar em níveis de traço ser considerado um elemento essencial, em concentrações elevadas pode inibir o crescimento das plantas e nos humanos diminui a atividade do sistema imunológico, pois a sua acumulação nos tecidos pode inibir vários sistemas enzimáticos do organismo

(ANIRUDHAN e RADHAKRISHNAN, 2007; GARDEA-TORRESDEY et al., 2005), além de formar compostos potencialmente tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos (SAWALHA et al., 2007).

A contaminação das águas por Cr é devido a sua ampla utilização em atividades industriais geradoras de efluentes contendo esse metal pesado, como eletrodeposição, curtimento de couro, preservação de madeira, tintas, têxteis e metalúrgicas, além de estar presente em águas de torres de resfriamento e em fases lixiviadas de aterros sanitários (CERVANTES et al., 2001; MATOS et al; 2008).

Desta forma, tendo em vista as vantagens atribuídas à cultura do crambe e a necessidade pela busca de novos adsorventes alternativos e sustentáveis na remediação de águas contaminadas com metais pesados tóxicos, o presente trabalho teve por objetivo estudar a aplicabilidade da torta de sementes de crambe na biossorção do metal pesado Cr presente em águas contaminadas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material e local de estudo

As sementes de crambe foram obtidas na região do cerrado brasileiro, na cidade de Jataí/GO.

As soluções aquosas foram contaminadas sinteticamente com Cr e preparadas dissolvendo-se em água destilada e deionizada, quantidades apropriadas de sais de cloreto de cromo (CrCl_3 , Vetec, 97%,).

Os experimentos e as análises de adsorção foram efetuados na cidade de Marechal Cândido Rondon, no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná *campus* de Marechal Cândido Rondon, e as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia do infravermelho (IV) foram realizadas pelo Departamento de Química na Universidade Estadual de Londrina.

2.2 Preparação e caracterização do biossorvente:

As sementes de crambe permaneceram em estufa por 36 h a 60 °C (Biopar S36 BD) e após, foram trituradas e o conteúdo lipídico, cerca de 38%, foi extraído por meio de sistema Soxhlet (IUPAC 1988), obtendo-se a torta, a qual foi seca a 70 °C por 24 h para evaporação do solvente utilizado, n-hexano (C₆H₁₄, Nuclear).

Afim de homogeneização do tamanho das partículas, a torta de crambe passou por peneira de 14 Mesh.

Para a caracterização morfológica da torta das sementes de crambe avaliada por MEV, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. Para tanto, a amostra foi depositada em uma fita adesiva dupla face de carbono, fixada em um suporte e posteriormente metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm.

Espectro de IV do material adsorvente foi obtido pela técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) em um aparelho Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR-8300 Fourier Transform com resolução de 4 cm⁻¹.

A caracterização da carga superficial do adsorvente, chamado de ponto de carga de zero (pH_{PCZ}) foi determinado utilizando erlenmeyers de 125 mL, que receberam 50 mg do adsorvente e 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) à 0,05 e 0,5 mol L⁻¹ em valores de pH inicial variando de 2,0 à 10,0. Os frascos foram agitados por 24 h em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), a 200 rpm com temperatura de 25 °C. Ao final desse período, foi feita a medição do pH de cada solução estudada. Um gráfico da variação de pH inicial vs pH final, foi construído, e o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao pH_{PCZ} da torta das sementes de crambe (MIMURA et al., 2010).

2.3 Estudo de adsorção

Para determinar as variáveis que influenciam o processo de adsorção e a partir dos valores encontrados, utilizá-los nos experimentos de isotermas de equilíbrio, foram realizados estudos variando o pH da solução, a massa do adsorvente e o tempo de contato em agitação, utilizando soluções de Cr com concentração de 10 mg L⁻¹.

2.3.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente

Erlenmeyers de 125 mL receberam 50 mL da solução do metal Cr, com diferentes valores de pH, mais massas do biossorvente, que variaram de 200 à 1200 mg. O pH das soluções foi ajustado em valores de: 5,0; 6,0 e 7,0, utilizando hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ou ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%), ambos em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

As amostras permaneceram em agitação (200 rpm) e temperatura constante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), durante 90 min. Após esse período, alíquotas de 10 mL das soluções foram retiradas, centrifugadas a 3000 rpm (629,77 gravidade) em centrífuga Biosystems HT-81C durante 5 min, para posterior realização da determinação das concentrações de Cr na solução por espectrometria de absorção atômica (GBC 932 AA) modalidade chama (EAA/chama) utilizando curvas com padrões certificados (WELZ e SPERLING, 1999) e um equipamento GBC 932 AA (Victória, Austrália), com lâmpada de cátodo oco de cromo e lâmpada de deutério para a correção de fundo e operado sob as condições recomendadas pelo fabricante: comprimento de onda 228,8 nm, corrente da lâmpada 3mA, altura do queimador 17 mm, taxa e fluxo e acetileno 2 L min^{-1} , taxa de fluxo de ar de 10 L min^{-1} e caudal de aspiração de 5 mL min^{-1} .

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinado pela Equação 1:

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

sendo que Q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por massa do adsorvente (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 é a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração do metal em equilíbrio na solução (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

2.3.2 Efeito do tempo de contato

Utilizando as condições ótimas pré-estabelecida nos estudos de massa e pH, variou-se o tempo de agitação. Sistemas contendo o biossorvente e a solução de Cr foram agitados a 200 rpm com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA

035), em intervalos de tempo de: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min. Posteriormente, de cada amostra foram coletadas 10 mL da solução, centrifugada (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) para determinação das concentrações do metal na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os modelos de utilização no ajuste dos resultados de cinética foram baseados em estudos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio foram obtidas utilizando as condições ótimas pré-estabelecidas nos estudos anteriores. O sistema constou com amostras de 50 mL da solução aquosa do metal Cr em concentrações que variaram de 10 à 90 mg L⁻¹ juntamente com 400 mg do adsorvente que permaneceram em agitação a 200 rpm e temperatura de 25 °C por 80 min. Uma alíquota de 10 mL foi retirada de cada amostra e centrifugada (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) para determinar a quantidade de Cr por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os dados da isoterma de adsorção foram ajustados utilizando três modelos: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

2.3.4 Estudo da dessorção

Para o estudo da dessorção o bioadsorvente utilizado no ensaio de adsorção foi filtrado, lavado com água destilada e deionizada e após seco em estufa a 60 °C por 24 h. Depois deste período, o material foi pesado e adicionado em erlenmeyers de 125 mL com 50 mL de solução de HCl a 0,1 mol L⁻¹ (Vetec, 37%), onde permaneceu em agitação (200 rpm) e temperatura (25 °C) constante por 80 min. Alíquotas de 10 mL das amostras foram coletadas, centrifugadas a 3000 rpm (629,77 g), para determinar por EAA/chama a concentração de Cr que foi dessorvido (WELZ e SPERLING, 1999).

A porcentagem de dessorção (D_p) dos íons Cr foi calculado usando a Equação 2:

$$D_p = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

sendo $C_{eq(des)}$ a quantidade de íons desorvidos (mg) e $C_{eq(ads)}$ é a quantidade de íons adsorvido (mg).

2.3.5 Termodinâmica de adsorção

Para estimar o efeito da temperatura na adsorção de Cr pela torta das sementes de crambe, variou-se a temperatura em 25, 35, 45, 55 e 65 °C (banho termostatizado tipo Dubnoff Marconi MA 035), utilizando solução de 50 mg L⁻¹ e as mesmas condições ótimas estudadas, sendo massa de 400 mg, solução de pH 6,0, tempo de agitação de 80 min.

Após o período de 80 min, alíquotas de 10 mL foram coletadas de cada amostra submetidas as diferentes temperaturas e centrifugadas (Biosystems, HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) para determinar por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999) a quantidade de Cr adsorvido nas diferentes temperaturas.

2.3.6 Estudo comparativo com o carvão ativado

Utilizando as mesmas condições ótimas determinadas anteriormente para o biossorvente crambe (massa: 400 mg, pH 6,0 e tempo de agitação de 80 min), foram realizados estudos comparativos de adsorção e desorção com o carvão ativado P.A. (Synth) em pó, por se tratar de um adsorvente efetivo e muito empregado comercialmente (IBRAHIM et al., 2010; DEBRASSI et al., 2011). Igualmente, para o ajuste linear das isotermas foram utilizados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações do bioissorvente

Nas micrografias eletrônicas de varredura ampliadas em até 20.000 vezes (Figura 1), pode-se observar a natureza irregular e heterogênea da amostra da torta das sementes de crambe, o que pode favorecer a adsorção dos íons metálicos presentes na solução aquosa.

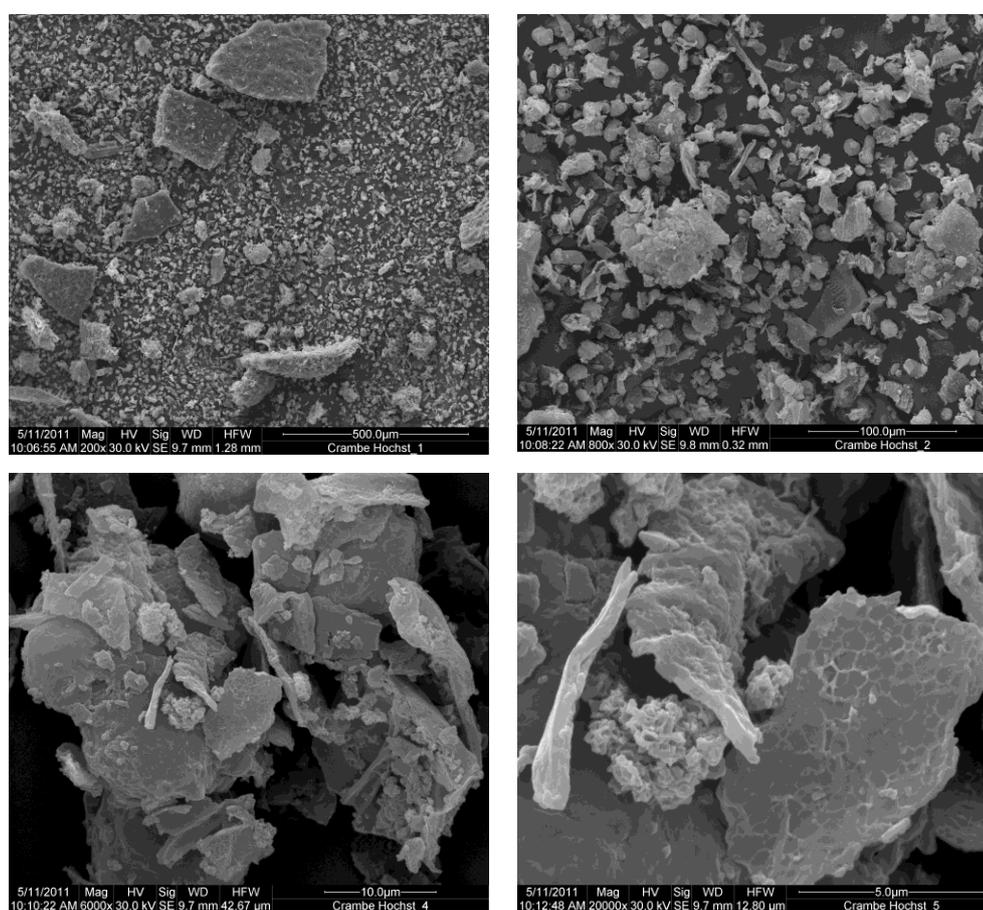


Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura da torta das sementes de *C. abyssinica*.

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

Na Figura 2 é possível observar os picos obtidos da análise do espectro de IV da amostra da torta das sementes crambe. A forte banda em 3328 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H, presente em carboidratos, proteínas, ácidos graxos, celulose, unidades de lignina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010). A banda fina na região de 2925 cm^{-1} sugere o estiramento de ligações C-H dos grupos alcanos (BARBOSA, 2007) e os picos em 1647 a 1429 cm^{-1} ao alongamento vibracional da ligação C-O das amidas e grupos carboxílicos. A banda em 1537 além do alongamento vibracional de C-O também pode ser atribuída ao estiramento de N-H, presente em proteínas, assim como a banda em 1251 que é associada ao estiramento de C-O, mas em fenóis (HAN et al., 2010) e a banda em 1053 cm^{-1} , também vinculada ao estiramento de C-O, mas segundo Han et al. (2010) e Pascoal Neto et al. (1995) sugere a presença de lignina, o que é um fato importante, já que lignina tem sido utilizada para adsorção de metais (DERMIBAS, 2008; GUO et al., 2008).

A identificação dos grupos funcionais na biomassa é importante, porque a biossorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e grupos funcionais presentes no biossorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008; DOS SANTOS et al., 2010). A partir da análise do espectro de IV da torta das sementes de crambe, sugere-se que esse material apresenta grupos funcionais, tais como: hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas, que possibilitam a adsorção de metais pesados (NGAH e HANAFIAH, 2008).

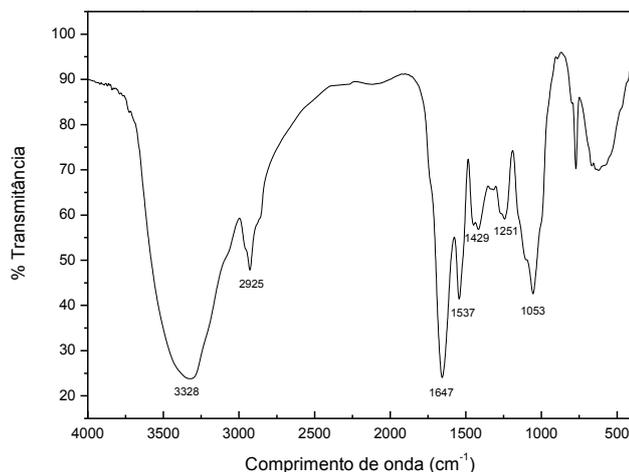


Figura 2: IV da torta de sementes de *C. abyssinica*.

Os grupos funcionais do adsorvente também contribuem para a determinação da carga superficial do adsorvente, por isso a determinação do pH_{PCZ} (ponto de carga zero) de um

adsorvente é uma característica muito importante pois determina o pH no qual a superfície do adsorvente possui carga neutra (IBRAHIM et al., 2010).

O resultado obtido na determinação do pH_{PCZ} para a torta das sementes de crambe (Figura 3) foi 5,5, corroborando com os dados obtidos por Oliveira et al., (2009). Desta forma, quando esse biossorvente entra em contato com uma solução líquida com pH acima do pH_{PCZ} , a superfície é carregada negativamente, e de preferência, o suporte sólido adsorve cátions.

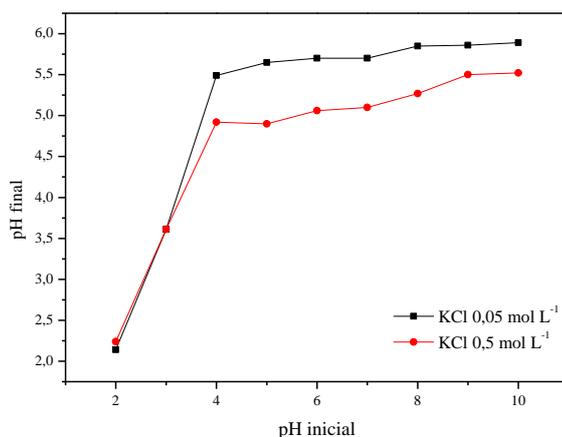


Figura 3: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ} .

3.2 Estudo de parâmetros de adsorção

3.2.1 Efeito do pH da solução e massa do adsorvente

O pH da solução é um dos fatores mais importantes que controlam a adsorção de íons metálicos (CHAKRAVARTY et al., 2010; FÁVERE et al., 2010). Conforme a Figura 4, a solução de pH que melhor demonstrou a adsorção de Cr foi pH 6,0. Observa-se o aumento na remoção de cromo do pH 5,0 para 6,0, o que pode ser explicado devido ao aumento da carga negativa na superfície do adsorvente, já que a força de atração eletrostática entre o adsorvente e os íons metálicos aumenta, revelando que a adsorção dos íons Cr, que são carregados positivamente, se torna mais favorável em solução com pH acima do valor obtido na determinação do pH_{PCZ} (MAHDAVI et al., 2011). Já a diminuição da porcentagem de remoção dos íons Cr em pH 7,0, deve-se ao fato que com o aumento do pH, a mobilidade de

alguns elementos pode ser reduzida, o que pode levar a precipitação de formas insolúveis (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987; FAROOQ et al. 2011).

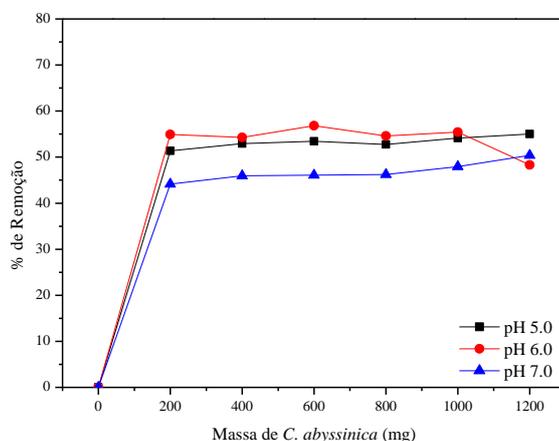


Figura 4: Efeito na variação da massa de *C.abyssinica* e pH da solução na porcentagem de remoção dos íons Cr (C_0 : 10 mg L⁻¹; 90 min; 200 rpm; 25 °C).

O efeito da massa do bioissorvente na remoção dos íons metálicos da solução aquosa é mostrado na Figura 4. Observa-se que logo no início, pouco foi a variação na porcentagem de remoção dos íons Cr pela torta das sementes de crambe. No entanto, optou-se na escolha de 400 mg de biomassa para os estudos posteriores, principalmente pela certificação de que o sistema atinja o equilíbrio, já que a massa mínima estudada foi de 200 mg .

Ao aumentar-se a massa de bioissorvente disponibilizam-se mais sítios de adsorção para a interação adsorvente-adsorbato (OFOMAJA e HO, 2007). No entanto, a escolha de massas menores de bioissorvente é mais apropriada para o processo de adsorção, visto que com o aumento da massa há uma redução na adsorção, o que pode ser explicado por meio do decréscimo na disponibilidade dos íons por unidade de massa do adsorvente (Q_{eq}), e também provocar outros fenômenos como de agregados entre partículas de adsorvente, ocultando sítios disponíveis para a adsorção (ALBARELLI et al., 2011; ROYER et al., 2009; KUMAR e PORKODI, 2007).

3.2.2 Efeito do tempo de contato

Com o objetivo de encontrar o tempo em que ocorre o equilíbrio adsorvente-metal, uma série de tempos de contato para a adsorção de Cr foi testado, e os resultados demonstraram uma cinética de adsorção relativamente rápida (Figura 5).

Apesar da estabilidade ter sido alcançada já nos primeiros minutos do estudo, optou-se em um tempo maior, de 80 min, para os estudos posteriores, onde foi observado mínima variação na porcentagem de remoção dos íons Cr (Figura 5).

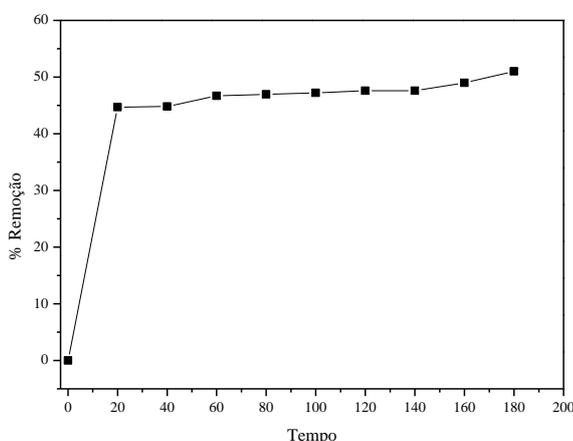


Figura 5: Efeito do tempo de contato na capacidade de remoção de íons Cr pela torta de *C. abyssinica* (C_0 : 10 mg L⁻¹; 400 mg; 200 rpm; 25 °C).

A cinética de adsorção dos íons Cr sobre a torta das sementes de crambe foi investigada por quatro modelos, denominados: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudoprimeira descreve que a taxa de adsorção é proporcional ao número de locais desocupados pelos solutos (IBRAHIM et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011). Esse modelo é dado segundo a forma linearizada da Equação 3:

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

na qual Q_{eq} representa a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$); Q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min) dada em $mg\ g^{-1}$; K_1 é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Diferente do modelo de pseudoprimeira ordem, o modelo cinético de pseudossegunda ordem prediz comportamento de adsorção de natureza química (HO e MCKAY, 1999), descrito pela Equação 4:

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

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

O modelo de Elovich descreve cinética de comportamentos de quimissorção (LIU e LIU, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011) e é frequentemente validada para sistemas em que a superfície do adsorvente for heterogênea (DEBRASSI et al., 2011).

A Equação 5 representa a equação de Elovich:

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

na qual A e B são as constantes, sendo que A representa a velocidade de quimissorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção.

Outro modelo cinético muito utilizado é o da difusão intrapartícula. Derivado da Lei de Fick, este modelo assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é o que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005). Este modelo é dado segundo a Equação 6:

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

sendo K_{id} a constante de difusão intrapartícula ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$), C_i é uma constante ($mg\ g^{-1}$) que sugere a espessura do efeito da camada limite.

O efeito do tempo de contato revelou que os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e Elovich não se ajustaram ao dado experimental, sendo que os melhores resultados foram apresentados pelo modelo de pseudossegunda ordem, já que os valores experimentais

de Q_{eq} se mostraram semelhantes do calculado, assim como o valor do coeficiente de determinação (R^2) estar mais próximo da unidade (Tabela 1). Desta forma, o controle do mecanismo de velocidade sugere que seja baseado em uma quimissorção (HO e MCKAY, 1999).

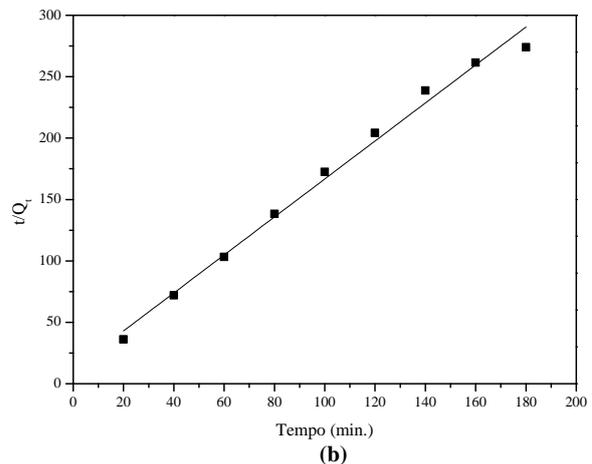
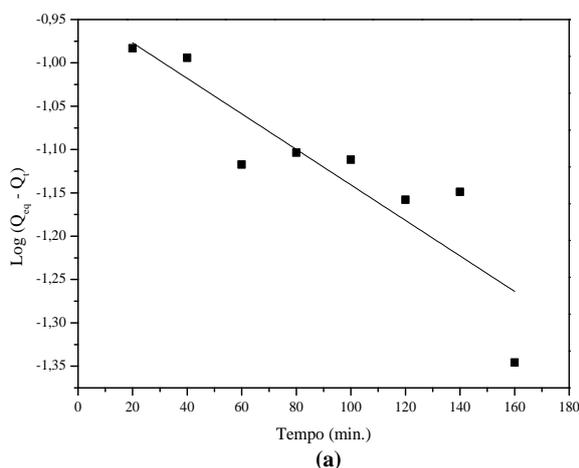
Tabela 1: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para torta de *C. abyssinica* na adsorção de íons Cr

<i>Pseudoprimeira ordem</i>		$Q_{eq}(exp.)(mg\ g^{-1})$	<i>Pseudossegunda ordem</i>	
$K_1\ (min^{-1})$	-0,005	0,657	$K_2\ (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,198
$Q_{eq}(cal.)(mg\ g^{-1})$	0,116		$Q_{eq}(cal.)(mg\ g^{-1})$	0,646
R^2	0,766		R^2	0,990

<i>Elovich</i>		<i>Difusão intrapartícula</i>			
A	0,477	$K_{id1}\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$	0,045	$K_{id2}\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$	0,005
B	0,024	$C_{i1}\ (mg\ g^{-1})$	0,054	$C_{i2}\ (mg\ g^{-1})$	0,530
R^2	0,768	R^2	0,941	R^2	0,981

Quanto ao modelo cinética de difusão intrapartícula, pode-se observar (Tabela 1), que os valores de C_{i1} e C_{i2} diferentes de zero indicou que as retas dos gráficos Q_{eq} vs $t^{1/2}$ não passaram pela origem (Figura 6d) e portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa e certamente outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (CARVALHO et al., 2010; HAN et al., 2010).

A Figura 6 ilustra os gráficos das linearizações dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula dos íons Cr sobre a torta das sementes de crambe.



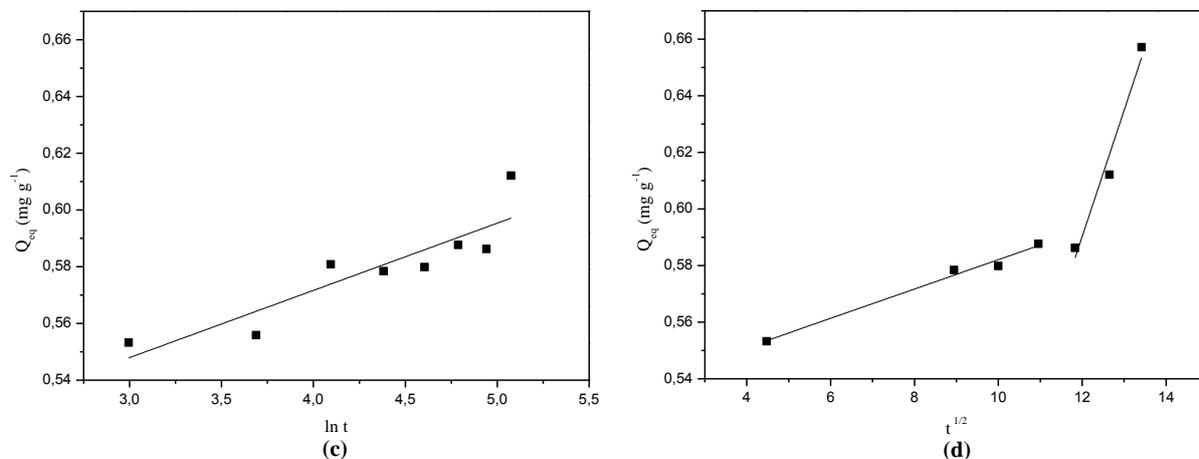


Figura 6: Modelos cinéticos de: a) pseudoprimeira ordem; b) pseudossegunda ordem; c) Elovich e d) difusão intrapartícula para torta das sementes de *C. abyssinica* na adsorção de Cr.

3.2.3 Isotermas de adsorção

Determinadas as condições ótimas para o processo de adsorção de Cr pela torta das sementes de crambe, essas foram utilizadas para a construção das isotermas de adsorção.

As isotermas são importantes para mostrar a relação entre a concentração dos íons metálicos na solução (C_{eq}) e a quantidade do metal adsorvido pelo adsorvente (Q_{eq}), quando ambos estão em equilíbrio, o que fornece informações importantes para a interpretação dos dados obtidos na biossorção (WITEK-KROWIAK et al. 2011), de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI et al., 2011).

A porcentagem média de remoção do metal pelo biossorvente foi de 45% enquanto que para o carvão foi de 97%. Na Figura 7 é possível observar que ambas as isotermas, tanto do biossorvente crambe (a) quanto do carvão ativado (b), demonstraram comportamento favorável, já que as curvas de equilíbrio apresentaram uma etapa inicial de aumento na capacidade de adsorção, o que indica interação entre o adsorvente-metal e o grande número de sítios acessíveis, seguida de um possível platô, representando a máxima capacidade de de adsorção (DOTTO et al., 2011).

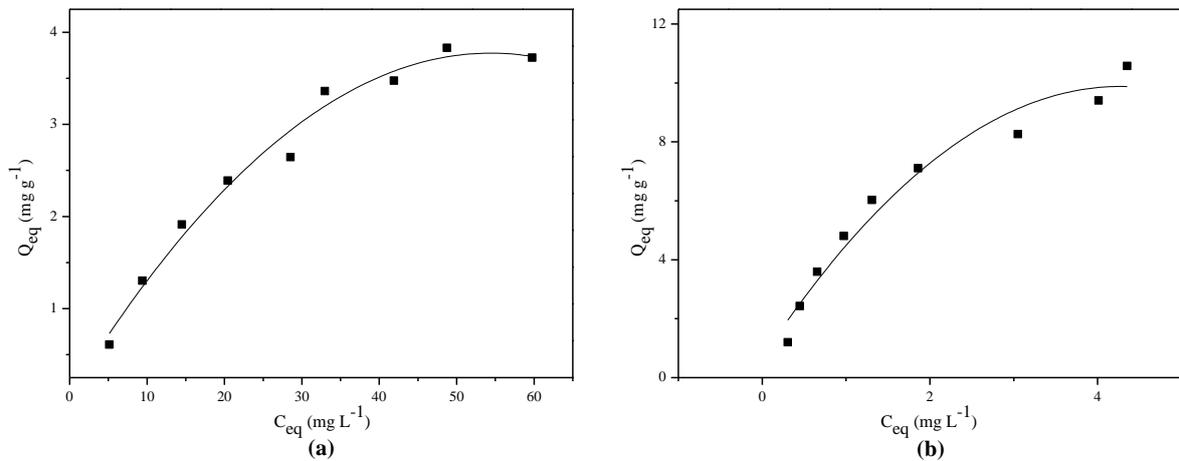


Figura 7: Isothermas de adsorção dos íons Cr sobre a torta de *C.abbyssinica* (a) e carvão ativado (b) (C_0 : 10-90 mg L⁻¹; 80 min; 400 mg; 200 rpm; 25 °C)

A distribuição dos íons metálicos entre a fase líquida e sólida é geralmente descrita usando os modelos linearizados de isothermas.

Para interpretação dos dados experimentais, foram empregados os modelos linearizados das isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

O modelo de Langmuir (Equação 7) propõe adsorção sobre uma superfície uniforme composta de um número finito de sítios, assumindo uma adsorção em monocamada (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

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

na qual C_{eq} representa a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹); Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹). O parâmetro de Langmuir q_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b ou K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

Diferente do modelo Langmuir, o modelo de Freundlich (Equação 8) descreve a adsorção em multicamadas e é aplicável para superfícies heterogêneas (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times \log C_{eq} \quad (8)$$

na qual K_F e n são os dois parâmetros de Freundlich, sendo K_F relacionado com a capacidade de adsorção e n com a intensidade de adsorção e interação do adsorvente pelo sorbato.

Mais geral que Langmuir e Freundlich, a isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Equação 9), é aplicada para determinar a energia de adsorção e distinguir se o processo é de natureza física ou química (FÁVERE et al., 2010; FAROOQ et al., 2011).

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \times \varepsilon^2 \quad (9)$$

sendo que Q_{eq} indica a quantidade de íons adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}); Q_d a capacidade de adsorção máxima (mol g^{-1}); B_d expressa a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi, que pode ser obtido pela Equação 10:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (10)$$

na qual R é constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A constante de D-R, B_d , está relacionada à energia média de sorção (E), descrita por meio da Equação 11:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

Os parâmetros analisados de Langmuir, Freundlich e D-R dispostos na Tabela 2 revelaram que os modelos de Freundlich e D-R se ajustaram melhor ao experimento do que o modelo de Langmuir, para ambos os adsorventes, como pode ser observado pelos coeficientes de determinação, R^2 , apresentados. Portanto, a adsorção se mostrou em multicamadas, indicando interação entre os sítios ativos, conforme proposto pela isoterma de Freundlich (MONTANHER et al., 2005)

Ao que refere-se ao parâmetro q_m da constante de Langmuir, o valor calculado e estimado de 6,807 mg de Cr por grama do biossorvente, indica que para o crambe a capacidade máxima de adsorção foi menor do que para o carvão ativo, onde este valor foi de 16,770 mg g^{-1} (Tabela 2), no entanto, o biossorvente testado não sofreu nenhum tratamento

prévio, diferentemente do carvão ativo, que passa por diversas fases de transformação física e química, antes de ser comercializado. Além disso, o bioissorvente testado trata-se de um coproduto disponível em grande escala e de baixo custo.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para torta das sementes de *C.abyssinica* e carvão ativado na adsorção de íons Cr

Parâmetros	Adsorventes	
	<i>C.abyssinica</i>	Carvão ativo
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g ⁻¹)	6,807	16,770
b ou K_L	0,024	0,358
R^2	0,887	0,880
<i>Freundlich</i>		
K_F (L g ⁻¹)	0,235	4,082
n	1,378	1,404
R^2	0,937	0,914
<i>Dubinin-Radushkevich</i>		
Q_d (mol g ⁻¹)	$7,0 e^{-4}$	$13 e^{-3}$
E (kJ mol ⁻¹)	8,176	10,164
R^2	0,956	0,927

Segundo Mohanty et al. (2006) os valores de n de isoterma de Freundlich maior que 1, indica uma adsorção favorável dos íons metálicos sobre a superfície do adsorvente. Os valores de n obtidos nesse estudo de 1,378 e 1,404 (Tabela 2) para crambe e carvão ativo, respectivamente, indica que os íons Cr são favoravelmente adsorvidos pelos materiais estudados.

Quanto a variação de energia livre da constante de D-R (E) ambos os adsorventes obtiveram valores acima de 8 kJ mol⁻¹, indicando uma possível quimiossorção, já que quando o processo de adsorção for de natureza física, a média de energia é de 1 a 8 kJ mol⁻¹, enquanto que, no caso de adsorção química será maior do que 8 kJ mol⁻¹ (FÁVERE et al., 2010).

A Figura 8 representa as linearizações da isoterma de Pb sobre a torta de crambe, pelos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R.

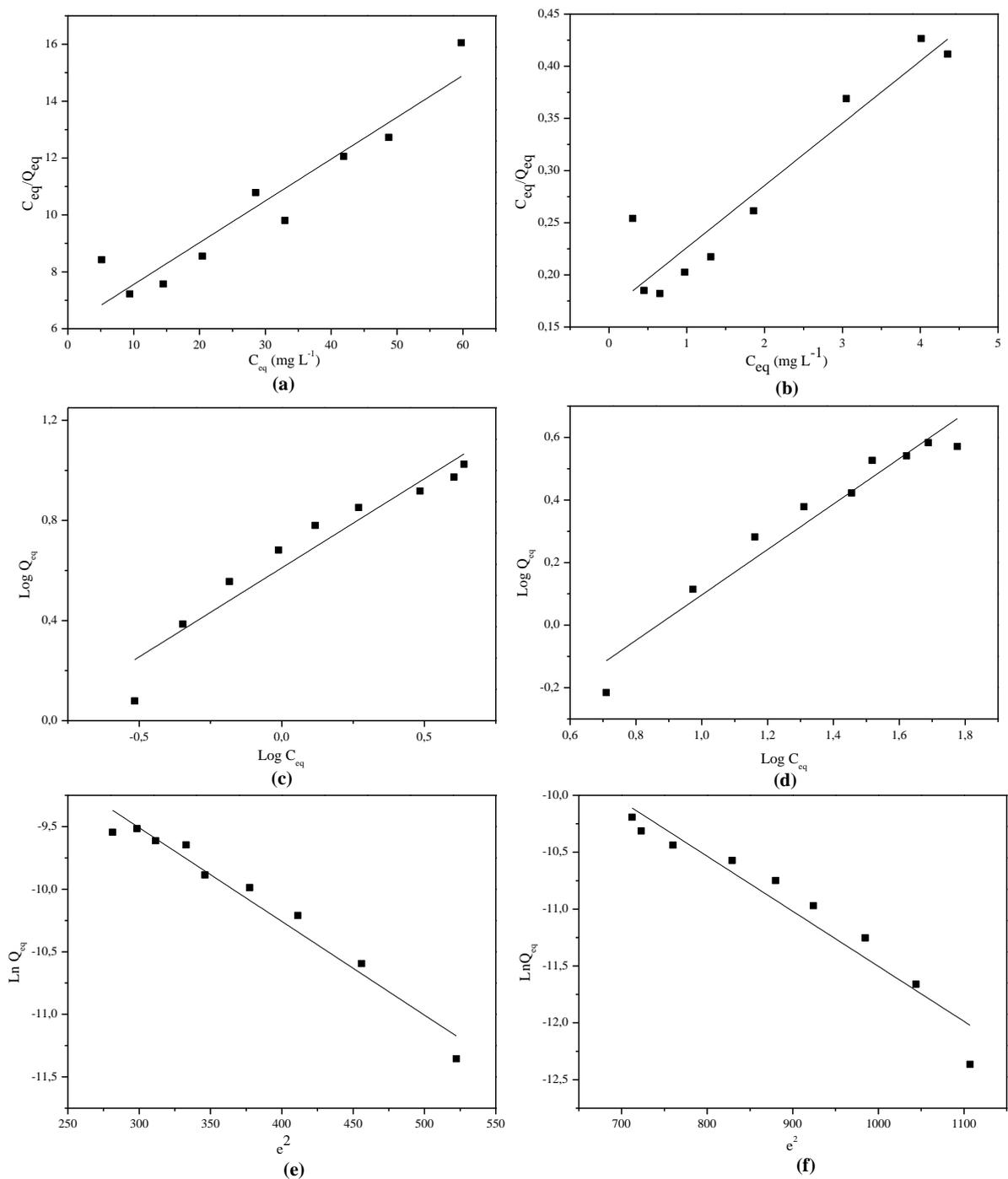


Figura 8: Aplicação das equações de Langmuir (a-crambe; b-carvão ativo); Freundlich (c-crambe; d-carvão ativo); Dubinin-Radushkevich (e-crambe; f-carvão ativo) para adsorção de Cr por torta das sementes de *C. abyssinica*.

3.2.4 Dessorção

O estudo de dessorção é importante para ajudar a elucidar o comportamento do bioissorvente, a recuperação dos íons de soluções aquosas, reciclagem do bioissorvente e

aplicações práticas no tratamentos de efluentes (NGAH e HANAFIAH, 2008). Com a adição da solução ácida espera-se que os íons H^+ possam substituir os cátions adsorvidos (MIMURA et al., 2010). No entanto, os resultados mostraram que a dessorção de Cr pela torta de crambe foi de aproximadamente 6,1%, o que demonstra que a adsorção do metal pelo biossorvente ocorre principalmente de forma irreversível, com fortíssima interação entre adsorvente e adsorbato, corroborando com os resultados de pseudossegunda ordem, energia média de sorção (E) de D-R para uma adsorção química. Não muito distante do que ocorreu no carvão ativado, onde a dessorção foi de 4,7%.

Estes resultados mostraram que os adsorventes testados não poderiam ser reutilizado para futuros estudos de adsorção, devendo portanto receberem outros tratamentos, que permitam a recuperação do metal por mecanismos como a precipitação, complexação ou troca iônica, utilizando para isso diferentes soluções extratoras como H_2SO_4 , HNO_3 (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; MATA et al. 2009), EDTA, citrato de sódio, carbonato de cálcio, NTA e NaOH (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004).

Mas no caso, como o biossorvente é abundante e de baixo custo, a sua recuperação não é considerada importante e os metais podem ser separados recorrendo a técnicas destrutivas como a incineração, que dará origem a cinzas com uma elevada concentração de metal, ou a exposição a ácidos e bases fortes. No entanto, estas técnicas destrutivas contribuem para aumentar o custo (ATKINSON et al., 1998; VOLESKY, 1987), tornando o processo dispendioso.

3.2.5 Termodinâmica de adsorção

O efeito da temperatura foi investigado determinando a quantidade dos íons Cr adsorvidos por unidade de massa do biossorvente crambe em temperaturas de 25, 35, 45, 55 e 65 °C. Os resultados que foram de 2,91; 3,40; 3,71; 3,87 e 3,92 $mg\ g^{-1}$, respectivamente para as temperaturas testadas, demonstrou comportamento endotérmico, já que houve uma maior remoção dos íons conforme o aumento da temperatura (Figura 9).

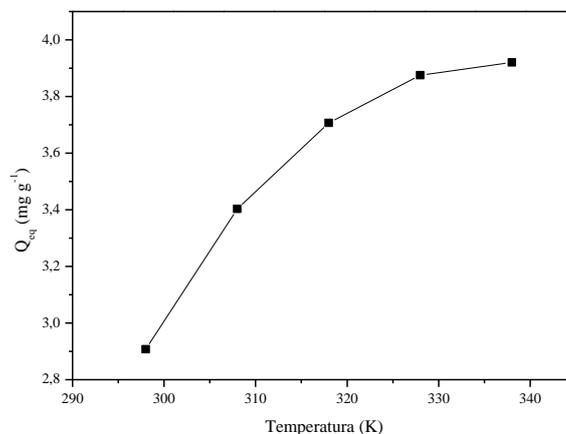


Figura 9: Capacidade de adsorção de Cr por torta de sementes de *C. abyssinica* em função da variação de temperatura (C_0 : 50 mg L⁻¹; 80 min; 400 mg; 200 rpm).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, incluindo entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), foram determinados e avaliados por meio das Equações 12 e 13:

$$\Delta G = -RT \times \ln K_d \quad (12)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

sendo que K_d é a constante de equilíbrio à temperatura T ; R é a constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é temperatura (K).

O valor positivo de ΔH (Tabela 3) confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção e valores positivos de ΔS indicaram o aumento na aleatoriedade do sistema (HARON et al., 2009). Já a diminuição de ΔG em função do aumento da temperatura sugere que a adsorção de Cr sobre a torta de crambe ocorre mais facilmente em temperaturas maiores.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para bioissorção de Cr pela torta das sementes de *C.*

abyssinica

Temperatura (°C)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
25			5,264
35			4,974
45	28,996	13,905	4,684
55			4,394
65			4,104

De acordo com Gundogdu et al. (2009) valores acima de 20 kJ mol⁻¹ para variação de entalpia indicam uma quimiossorção, mas no estudo em questão o valor de ΔH encontrado foi de 13,905 kJ mol⁻¹. Mas não descarta-se a possibilidade de uma adsorção química, visto que houve forte interação entre o metal e o bioissorvente demonstrada pela baixa porcentagem de dessorção (6,1 %), além de melhor ajuste cinético pelo modelo de pseudossegunda ordem e energia média de sorção de D-R acima de 8 kJ mol⁻¹.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados conclui-se que a torta das sementes de crambe pode ser utilizada como bioissorvente na remoção de íons metálicos de soluções aquosas por apresentar estrutura favorável, tanto pela morfologia caracterizada pelo MEV quanto pelos grupos funcionais indicados pelo espectro do IV.

As soluções de pH 6,0 demonstraram melhor remoção dos íons Cr pela torta de crambe e os modelos de Freundlich e D-R descreveram melhor os dados de adsorção do que o modelo de Langmuir, indicando uma adsorção em multicamadas.

A interação entre o metal e o bioissorvente se apresentou muito forte, indicando uma quimiossorção, confirmada pelo ajuste do modelo de pseudossegunda ordem e a energia média de sorção de D-R., visto também pela baixa porcentagem de dessorção (6,1%), impedindo a recuperação do metal.

A capacidade máxima de adsorção (q_m) do bioissorvente foi estimada em 6,807 mg g⁻¹, já o carvão ativo apresentou valor superior de 16,770 mg g⁻¹, no entanto, o bioissorvente crambe trata-se de um coproduto de baixo custo, biodegradável e que não necessitou de tratamentos para sua capacidade de adsorção. Sendo assim, o bioissorvente apresenta-se como uma alternativa sustentável e eficiente para remediação de águas contaminadas com Cr.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARELLI, J. Q. et al. Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 343-351, out. 2011.

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Chromium (III) removal from water and wastewater using a carboxylate-functionalized cation exchanger prepared from a lignocellulosic residue. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 316, n. 2, p. 268-276, dez. 2007.

ATKINSON, B. W.; BUX, F. E.; KASAN, H. C. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. **Water Sa**, v. 24, n. 2, p. 129-135, 1998.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UFV: Viçosa, 2007. 189 p.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa Residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, fev. 2010.

CARLSON, K. D. et al. **Crambe: New Crop Success. Paper presented at the Third National Symposium on New Crops**. Indianapolis: New Opportunities and Technologies. 1996. 322 p.

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

CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 25, p. 335-347, jan. 2001.

CHAKRAVARTY, P.; SARMA, N. S.; SARMA, H. P. Removal of lead(II) from aqueous solution heartwood of *Areca catechu* powder. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 16-21, jun. 2010.

DEBRASSI, A.; LARGURA M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados de O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificado. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, mar. 2011.

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

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, soil pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, jul. 2010.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosa utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, maio 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, jul. 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**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, ago. 2010.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Differential uptake and transport of trivalent and hexavalent chromium by tumbleweed (*Salsola kali*). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 2, p. 225-232, jan. 2005.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; ROSA, G.; PERALTA-VIDEA, J. R. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: A review. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 801-813, 2004.

GASTALDI, G. et al. Characterization and properties of cellulose isolated from the *Crambe abyssinica* hull. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 8, n. 3, p. 205-218, set. 1998.

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

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

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

HARON, M. J. et al., Sorption of Cu(II) by poly(hydroxamic acid) chelating exchanger prepared from poly(methyl acrylate) grafted oil palm empty fruit bunch (OPEFB), **Bioresources**, v. 4, n. 4, p. 1305-1318, 2009.

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

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

IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: PAQUOT C, HAUFENNE A (eds) **Determination of moisture and volatiles matter content**. DC: Blackwell, Oxford, 1988.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press. 1987. 315 p.

KRISHNANI, K. K.; MENG, X., CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-, p. 1222-1234, maio 2008.

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

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

MAHDAVI, M. et al., Adsorption of Cr(III) from aqueous solutions by polyacrylamide-grafted rubberwood fibre: kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, n. 1, p. 22-33, 2011.

MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289–301, 2009.

MATOS, W.O.; NÓBREGA, J.A.; SOUZA, G.B.; NOGUEIRA, A.R.A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocromica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1450-1454, ago. 2008.

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**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, jun. 2010.

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by eichhornia crassipes. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 71-77, mar. 2006.

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

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

OFOMAJA, A. E; HO, Y. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 356-362, jan. 2007.

OLIVEIRA, L. S. et al. Use of *Crambe abyssinica* press cake as a biosorbent for wastewater treatment. In: PROCEEDINGS OF THE 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL. **Biological & Environmental Engineering**, Cingapura, p. 25-28, 2009.

OPLINGER, E. S. **Crambe, alternative field crops manual**. University of Wisconsin and University of Minnesota. St. Paul, MN 55108. jul. 1991.

PANG, S. C.; KIU, L. P.; CHIN, S. F. Removal of heavy metals from aqueous solutions by agricultural wastes. **World Applied Sciences Journal**, Malasia. v. 9, n. 4, p. 412-426. 2010.

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

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

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e produção: Crambe**. Maracajú: Fundação MS, 2010. 61 p.

ROYER, B. et al. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, n. 2, p. 398-405, ago. 2009.

SAWALHA, M. F. et al. Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1424-1430, jan. 2007.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1^a ed. John Wiley and Sons Inc. 2004. 242 p.

VOLESKY, B. Biosorbents for Metal Recovery. **Trends in Biotechnology**, v. 5, n. 4, p. 96-101, 1987.

WANG, Y. P. et al. A preliminary study on the introduction and cultivation of *Crambe abyssinica* in China, an oil plant for industrial uses. **Industrial Crops Production**, v. 12, n.1, 47-52, 2000.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. Ed. Weinheim: Wiley-VCH. 1999, 20p.

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; jan. 2011.

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, jul. 2005.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram que o bioissorvente testado pode ser uma alternativa sustentável e eficiente para a remediação de águas contaminadas com metais pesados, uma vez que o material adsorvente é disponível em larga escala e trata-se de um coproduto, além de ter apresentado características químicas e físicas que o implicam como um bioissorvente eficiente.

O desempenho deste bioissorvente em sistema aberto deve ainda ser estudado, assim como possíveis modificações estruturais da biomassa para melhor desempenho no processo de adsorção, utilizando agentes físicos e/ou químicos. Outras condições de operação, fazendo variar a solução deissorvente devem ser revisto para os íons Cr e Pb.

Com relação a adsorção dos metais Cd, Pb e Cr pelo bioissorvente, foi obtida a seguinte ordem em mmol g^{-1} : $\text{Cd} = 0,172 > \text{Cr} = 0,131$. A menor adsorção de Cr em relação ao Cd pode ser devido ao fato do Cr, mesmo tendo massa molar menor do que o Cd, possuir raio iônico maior. Os valores de Pb para este parâmetro (q_m) não puderam ser calculados, devido a não linearidade apresentada pelo modelo de Langmuir para este elemento.

Quanto as quantidades adsorvidas dos metais pelo adsorvente (Q_{eq}), em mg g^{-1} , obtidos a partir das isotermas de adsorção, os valores estimados foram de: $\text{Pb} = 10,52 > \text{Cd} = 7,91 > \text{Cr} = 3,83$, o que explica a maior porcentagem de remoção de Pb, com aproximadamente 97%, seguida de Cd = 76% e Cr = 45%. A maior porcentagem de remoção dos íons Pb em relação aos demais, deve-se ao fato deste elemento ser mais eletronegativo e ainda possui menor raio iônico do que Cd e Cr.

Este trabalho também objetivou o estímulo, a implantação e o desenvolvimento da cultura do crambe como mais uma alternativa agrícola viável no Estado do Paraná visando uma diversificação sustentável, já que a cultura do crambe possibilita excelentes quantidades de óleo com boas características para a produção de biodiesel assim como seu coproduto que pode ser utilizado como adsorvente natural, o que é atrativo e rentável para o produtor.