

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

DANIEL SCHWANTES

**CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO
DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA
COMO BIOSORVENTES**

Marechal Cândido Rondon

2013

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

DANIEL SCHWANTES

**CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO
DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA
COMO BIORREAGENTES**

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

Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Co-Orientador: Dr. José Renato Stangarlin.

Co-Orientadora: Dra. Esperanza Álvarez Rodríguez.

Marechal Cândido Rondon

2013

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

S398c	Schwantes, Daniel Cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção de íons metálicos utilizando resíduos da indústria de mandioca como biossorventes / Daniel Schwantes. - Marechal Cândido Rondon, 2013. 103 p. Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Prof. Dr. José Renato Stangarlin Coorientadora: Prof. Dr. Esperanza Álvarez Rodríguez Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2013. 1. Indústria de mandioca - Uso de resíduos sólidos - Adsorventes. 2. Biossorção. 3. Contaminação hídrica. 4. Sustentabilidade. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título. CDD 21.ed. 633.682 CIP-NBR 12899
-------	---



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

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

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

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

Marechal Cândido Rondon - PR.



PARANÁ

GOVERNO DO ESTADO

Ata da reunião da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação do Engenheiro Agrônomo **DANIEL SCHWANTES**. Aos dezoito dias do mês de fevereiro de 2013, às 14 horas, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior, em sessão pública reuniu-se a Comissão Julgadora da defesa da Dissertação do Engenheiro Agrônomo Daniel Schwantes, discente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agronomia – Nível Mestrado e Doutorado com área de concentração em **"PRODUÇÃO VEGETAL"**, visando à obtenção do título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, constituída pelos membros: Prof. Dr. Adilson Pinheiro (FURB), Prof^a. Dr^a. Ivone Gohr Pinheiro (FURB), Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIPAR), Prof. Dr. José Renato Stangarlin, Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior (Orientador).

Iniciados os trabalhos, o candidato apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua Dissertação, intitulada: **"Cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção de íons metálicos utilizando resíduos da indústria de mandioca como biossorvente"**.

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

Prof. Dr. Adilson Pinheiro.....Aprovado
Prof^a. Dr^a. Ivone Gohr Pinheiro.....Aprovado
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....Aprovado
Prof. Dr. José Renato Stangarlin.....Aprovado
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior (Orientador).....Aprovado

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

Marechal Cândido Rondon, 18 de fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Adilson Pinheiro

Prof^a. Dr^a. Ivone Gohr Pinheiro

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

Prof. Dr. José Renato Stangarlin

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior (Orientador)

À minha família

Especialmente aos meus pais
Eloisa e Wilson, pelo
exemplo dado, pelo caráter e
obstinação ensinados.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em todos os momentos e por sempre colocar pessoas especiais em minha vida.

Ao meu Professor, Orientador e acima de tudo, Amigo, Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. pelo conhecimento partilhado, compreensão, oportunidade e estímulo para a realização deste trabalho. Um grande exemplo de dedicação... Meus agradecimentos pelos preciosos conselhos e pela inestimável confiança.

Aos meus pais, Vilson Schwantes e Eloisa B. F. Schwantes, pelas palavras de incentivo, apoio constante e ensino diário.

Aos meus Co-Orientadores, Professor Dr. José Renato Stangarlin e Professora Dr. Esperanza Álvarez Rodríguez.

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

Ao meu amigo Leonardo Strey pela solidariedade, transmitindo conhecimento, incentivo, amizade, força e por não medir esforços durante toda esta etapa.

Ao meu amigo André Felipe Claus, pelo auxílio nas análises realizadas, pelo empenho e companheirismo nos trabalhos.

Aos grandes amigos Gustavo Ferreira Coelho, Herbert Nacke, Ivair André Nava, Juliana Casarin, Ângela Laufer, Ana Paula Meneghel, Fernanda Rubio por todas as discussões, sugestões, esclarecimentos dispensados e pela fundamental ajuda em todos os momentos.

Aos amigos e técnicos do laboratório de Química Ambiental e Instrumental, Emerson Silveira Gasparotto e Gilmar Divino Gomes pela paciência, disposição e auxílio.

A CAPES pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES	25
LISTA DE FIGURAS.....	27
LISTA DE TABELAS.....	29
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	31
RESUMO.....	32
ABSTRACT	33
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 A cultura da mandioca (<i>Manihot esculenta Crantz</i>).....	18
2.1.1. Raízes	19
2.1.2. Caule.....	20
2.1.3. Folhas	20
2.1.4. Inflorescência e fruto	20
2.1.5 Produção mundial de mandioca.....	21
2.1.6 Produção de mandioca no Brasil	22
2.1.7 Produção de mandioca no Paraná.....	23
2.2 Industrialização da mandioca.....	23
2.2.1 Colheita	24
2.2.2 Recepção, lavagem e descascamento	26
2.2.3 Ralação ou Moagem.....	28
2.2.4 Prensagem	28
2.2.5 Esfarelamento	29
2.2.6 Secagem.....	29
2.2.7 Resíduos sólidos da indústria de fécula de mandioca	29
2.3 Biossorventes	30
2.4 Contaminação de recursos hídricos:	32
2.5 Metais pesados.....	32
2.5.1 Cd	33
2.5.2 Pb	34
2.5.3 Cr	36
2.6 Adsorção	37

2.7 Modelos de adsorção	37
2.8 Cinética de adsorção	38
2.8.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	38
2.8.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem	38
2.8.3 Modelo cinético de Elovich.....	39
2.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula	39
2.9 Equilíbrio de adsorção	40
2.9.1 Modelo matemático de Langmuir	41
2.9.2 Modelo matemático de Freundlich.....	42
2.9.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	42
2.10 Dessorção.....	43
3 REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO II - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIOSSORVENTES	50
RESUMO	50
ABSTRACT.....	51
1 INTRODUÇÃO	52
2 MATERIAL E MÉTODOS	53
2.1 Obtenção, preparo e caracterização dos materiais	53
2.2 Preparo das soluções fortificadas.....	54
2.3 Estudos de adsorção em função do pH e da massa de adsorvente.....	54
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
3.1 Caracterização dos adsorventes	58
3.2 Dependência do pH da solução e da massa do adsorvente	61
3.3 Influência do tempo de contato entre adsorvente/adsorvato.....	63
4 CONCLUSÃO	68
5 REFERÊNCIAS	69
CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIOSORVENTES	74
RESUMO	74
ABSTRACT.....	75
1 INTRODUÇÃO	76

2 MATERIAL E MÉTODOS	78
2.1 Obtenção, preparo e caracterização dos materiais	78
2.2 Preparo das soluções contaminadas	79
2.3 Isotermas de adsorção	79
2.4 Dessorção	81
2.5 Estudos comparativos entre o biossorvente e o carvão ativado	82
2.6 Termodinâmica de adsorção	82
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1 Caracterização dos adsorventes	83
3.2 Influência das concentrações iniciais de Cd, Pb e Cr	86
3.3 Isotermas de adsorção	88
3.4 Termodinâmica de adsorção	93
3.5 Dessorção	96
4 CONCLUSÃO	97
5 REFERÊNCIAS	98
CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS	103

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Equação 1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	38
Equação 2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem	39
Equação 3. Modelo cinético de Elovich	39
Equação 4. Modelo cinético de difusão intrapartícula	39
Equação 5. Modelo matemático de Langmuir	41
Equação 6. Favorabilidade da isoterma (R_L)	42
Equação 7. Modelo matemático de Freundlich	42
Equação 8. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	42
Equação 9. Potencial de Polanyi	43
Equação 10. Energia de adsorção	43
Equação 11. Processo de dessorção	43

CAPÍTULO II - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIORSORVENTES

Equação 1. Quantidade adsorvida no equilíbrio	55
Equação 2. Porcentagem de remoção do íon metálico	55
Equação 3. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	56
Equação 4. Modelo cinético de pseudossegunda ordem	56
Equação 5. Modelo cinético de Elovich	57
Equação 6. Modelo cinético de difusão intrapartícula	57

CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIORSORVENTES

Equação 1. Porcentagem de remoção dos metais	79
Equação 2. Quantidade adsorvida no equilíbrio	80
Equação 3. Modelo matemático de Langmuir	80
Equação 4. Favorabilidade da isoterma (R_L)	80
Equação 5. Modelo matemático de Freundlich	81
Equação 6. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	81
Equação 7. Potencial de Polanyi	81

Equação 8. Energia de adsorção (E).....	81
Equação 9. Porcentagem dessorvida	82
Equação 10. Energia livre de Gibbs	82
Equação 11. Entropia	83

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1. Fórmulas estruturais da linamarina e da lotaustralina.....	18
Figura 2. Planta de mandioca adulta (a), flores feminina (b) e masculina (c)	21
Figura 3. Participação dos principais países na produção mundial de mandioca.....	22
Figura 4. Poda mecanizada de mandioca para posterior realização de colheita.....	24
Figura 5. Arrancador de raízes	25
Figura 6. Lavoura de mandioca antes e após arranquio	25
Figura 7. Retirada das raízes das cepas de mandioca.....	25
Figura 8. Após decepado as raízes são colocadas em "Big-Bags" e posteriormente colocados em carretas para transporte até as indústrias processadoras.....	26
Figura 9. Descarga das raízes de mandioca na indústria.	26
Figura 10. Lavador-descascador semicilíndrico.....	27
Figura 11. Diagrama de equilíbrio químico para Cádmiu. Software Hydra/Medusa.....	34
Figura 12. Diagrama de equilíbrio químico para Chumbo. Software Hydra/Medusa	35
Figura 13. Diagrama de equilíbrio químico para Cromo. Software Hydra/Medusa.	36

CAPÍTULO II - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIODSORVENTES

Figura 1. Espectros de infravermelho para os adsorventes	59
Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente casca de raízes de mandioca	60
Figura 3. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente bagaço de raízes de mandioca	60
Figura 4. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente casca + bagaço de raízes de mandioca	60
Figura 5. Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) em KCl 0,5 mol L ⁻¹ para os adsorventes	61
Figura 6. Efeito da massa adsorvente e do pH da solução na % de remoção de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ para os adsorventes de mandioca.....	62
Figura 7. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g ⁻¹) de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ para os adsorventes.....	63

Figura 8. Modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula na adsorção de Cd^{2+} pelos adsorventes.....	66
Figura 9. Modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para adsorção de Pb^{2+} pelos adsorventes.	67
Figura 10. Modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para adsorção de Cr^{3+} pelos adsorventes.....	67

CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIOSORVENTES

Figura 1. Espectros de infravermelho para os biossorventes.	84
Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura para casca.	85
Figura 3. Imagem por microscopia eletrônica de varredura para bagaço.....	85
Figura 4. Imagem por microscopia eletrônica de varredura para casca + bagaço.....	85
Figura 6. Isotermas de adsorção de Cd^{2+} (<i>a</i>), Pb^{2+} (<i>b</i>) e Cr^{3+} (<i>c</i>) sobre os adsorventes	89
Figura 7. Linearizações por Langmuir (<i>a</i>), Freundlich (<i>b</i>) e Dubinin-Radushkevich (<i>c</i>) na adsorção de Cd^{2+} sobre os adsorventes.....	90
Figura 8. Linearizações por Langmuir (<i>a</i>), Freundlich (<i>b</i>) e Dubinin-Radushkevich (<i>c</i>) na adsorção de Pb^{2+} sobre os adsorventes.....	91
Figura 9. Linearizações por Langmuir (<i>a</i>), Freundlich (<i>b</i>) e Dubinin-Radushkevich (<i>c</i>) na adsorção de Cr^{3+} sobre os adsorventes.	91

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1. Valor energético e composição centesimal de tuberosas brasileiras	19
Tabela 2. Área colhida (ha), quantidade produzida (t) e produtividade média (kg ha ⁻¹) de mandioca por continente.....	21
Tabela 3. Área colhida (ha), quantidade produzida (t) e produtividade média (kg ha ⁻¹) de mandioca por país	22
Tabela 4. Área colhida, quantidade produzida, produtividade e participação no total da produção nacional de mandioca – safra 2011.	23
Tabela 5. Valores médios de diversas determinações realizadas na casca e casca + entrecasca de raízes de mandioca.....	28
Tabela 6. Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características	41

CAPÍTULO II - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIORREVENTES

Tabela 1. Características químicas dos materiais adsorventes.	58
Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ sobre casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B) para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e Elovich.....	64
Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ sobre casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B) para o modelo de difusão intrapartícula.....	64
Tabela 4. Quantidade de íon metálico adsorvida no equilíbrio (Q_{eq} experimental, para os íons Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ sobre os materiais casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B)	65

CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIORREVENTES

Tabela 1. Características químicas dos materiais adsorventes.	83
Tabela 2. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺ pelos adsorventes casca (C), bagaço (B), casca + bagaço (C + B) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C_0).	87

Tabela 3. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de biossorção de Cd, Pb e Cr sobre casca (C), bagaço (B), casca + bagaço (C + B) e carvão ativado (CA).	92
Tabela 4. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd^{2+} sobre os biossorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B)	94
Tabela 5. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb^{2+} sobre os biossorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B)	94
Tabela 6. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr^{3+} sobre os biossorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B)	95
Tabela 7. Porcentagens de adsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca, e pelo carvão ativado.	96

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

SCHWANTES D. **Cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção de íons metálicos utilizando resíduos da indústria de mandioca como biossorventes.** Marechal Cândido Rondon, 2013. 104 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIOSSORVENTES

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o uso de resíduos sólidos da indústria de processamento de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) (casca, bagaço e a mistura casca + bagaço) como adsorventes naturais na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de corpos hídricos contaminados. Em uma primeira etapa, os biossorventes foram caracterizados quimicamente, estruturalmente e morfológicamente. Após esta etapa foram realizados testes de adsorção objetivando determinar as condições ideais de pH, massa de adsorvente, tempo de contato entre adsorvente/adsorvato para o processo de remoção dos íons metálicos. A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A partir destes resultados preliminares foram obtidas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Além disso, foram avaliados o efeito da temperatura e a capacidade de dessorção dos biossorventes. Conforme as micrografias dos biossorventes foram observadas superfícies com características favoráveis à adsorção, e por meio dos espectros de infravermelho foram identificados possíveis compostos estruturais, como lignina, celulose e hemicelulose. O pH_{PCZ} determinado foi de 6,00; 6,17 e 6,24 para os adsorventes casca, bagaço e casca + bagaço, respectivamente. Os testes de massa demonstraram que a proporção biossorvente/contaminante de 8 g/L são suficientes para uma eficiente remoção íons metálicos em solução. A influencia do pH na adsorção foi determinada na faixa de pH (4,0 a 6,0) para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , sendo que a faixa mais adequada foi encontrada entre pH 5,0 e 6,0, portanto optou-se por trabalhar com pH de 5,5. O tempo de equilíbrio dinâmico para o processo de adsorção foi de 60 min para os três materiais e para os três íons metálicos estudados. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais. Os adsorventes a base de mandioca se mostraram eficientes na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , sendo que o processo adsorvativo é de caráter endotérmico, ou seja, influenciado pelo aumento da temperatura. Os materiais a base de mandioca apresentaram dessorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} entre 60 a 80 %, sendo apenas o íon Cr^{3+} o que apresentou porcentagens de dessorção abaixo de 2%. Pelos resultados obtidos conclui-se que a utilização de biossorventes de mandioca se apresenta viável na descontaminação de corpos hídricos poluídos pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Deste modo, verifica-se que esta prática complementa as etapas finais da cadeia produtiva da mandioca, dando um novo destino aos resíduos sólidos a esta atividade.

Palavras-chave: Remediação, biossorção, contaminação hídrica, sustentabilidade.

SCHWANTES D. **Kinetics, equilibrium and thermodynamic of the adsorption process of metallic ions using wastes from the cassava industry as biosorbents.** Marechal Cândido Rondon, 2013. 104 p. Masters dissertation (Agronomy Masters) – State University of the Western Parana.

ABSTRACT

KINETICS, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC OF THE ADSORPTION PROCESS OF METALLIC IONS USING WASTES FROM THE CASSAVA INDUSTRY AS BIOSORBENTS

The present work aimed evaluate the use of solid wastes from the industry of cassava root processing (*Manihot esculenta* Crantz) (bark, bagasse and the mix bark + bagasse), as natural adsorbents for the removal of the metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} from polluted hydric bodies. In the first moment, the biosorbents were characterized chemically, structurally and morphologically. After this step, adsorption tests were conducted aiming to determine the ideal conditions of pH, mass of adsorbent and contact time between the adsorbent/adsorbate for the removal process of these metal ions. The adsorption kinetics was evaluated by the mathematical models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. By this primary results were obtained the isotherms of adsorption, which were linearized by the mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. Besides, were also evaluated the effect of temperature and the biosorbents desorption capacity. By the micrographs was observed surfaces with characteristics favorable to adsorption process, and by the infrared spectrum were identified possible structural compounds like lignin, cellulose and hemicellulose. The pH_{PCZ} determined was 6.00, 6.17 and 6.24 for the biosorbents bark, bagasse and bark + bagasse, respectively. The mass tests demonstrate that the proportion biosorbent/contaminant of 8 g/L is enough for an efficient removal of the metal ions. The influence of pH in the adsorption was determined in the range of pH (4.0 to 6.0) for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} , being the more adequate range between the pH 5.0 and 6.0, so it was chosen to work with the pH of 5.5. The time for the dynamic equilibrium for the adsorption process is 60 min for the three materials, for the three studied metal ions. The kinetics model of pseudo-second order had the best fitting to the experimental data. The cassava adsorbents have proved to be efficient in the adsorption of the metallic ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} , being the adsorption process of endothermic character, i. e., influenced by the increase of temperature. The cassava materials presented good desorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} , being only the metal Cr^{3+} the one who presented very low desorption rates, for the biosorbents and for the activated carbon, indicating that this metal is strongly ligated to the adsorbent sites. By the obtained results it can be concluded that the use of the wastes bark, bagasse and bark + bagasse of cassava presented themselves as potential biosorbents viable for the decontamination of hydric bodies polluted by metallic ions Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . In this way, it is verified that this practice complements the final steps of the productive chain of cassava, bringing a brand new destiny for these solid wastes from the cassava agroindustry.

Key-words: Remediation, biosorption, hydric contamination, sustainability.

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

A mandioca, *Manihot esculenta* Crantz, é uma planta perene, arbustiva, pertencente à família das Euforbiáceas. Originária do continente sul-americano, provavelmente do Brasil, a mandioca já era cultivada pelos índios, por ocasião da descoberta do país (FRAIFE FILHO e BAHIA, 2011).

Embora seja uma espécie perene, as raízes de reserva podem ser colhidas de 6 a 24 meses, dependendo da variedade e das condições de cultivo (ALVES, 2006).

A raiz apresenta uma película externa finíssima, que se destaca com facilidade e que pode apresentar diversas cores, dependendo da variedade. Essa estrutura corresponde ao súber e a algumas células do feloderma, que são produtos do felogênio, meristema secundário situado no córtex. Abaixo dessa película encontra-se a zona cortical muito reduzida que, juntamente com o floema e seus componentes (vasos crivosos, células anexas, esclereides, parênquima e fibras) (CARVALHO e FUKUDA, 2006).

Dos resíduos produzidos pela industrialização das raízes de mandioca, a casca de mandioca e o material fibroso oriundo da extração do amido (bagaço) não possuem muitos destinos, sendo o principal fim a alimentação animal (EMBRAPA, 2005).

Uma das alternativas para remoção de poluentes em águas residuárias é o processo de adsorção, sendo esta tecnologia extensivamente usada para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de soluções aquosas. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados para uma grande variedade de poluentes em águas, porém, seu elevado custo é uma de suas principais desvantagens (LIN e JUANG, 2009).

Sendo assim, a adsorção de íons metálicos é mais promissora quando se utilizam adsorventes naturais como, por exemplo, resíduos agroindustriais. Tais adsorventes constituem-se em uma alternativa promissora para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (AHALYA et al., 2003; DEMIRBAS, 2008).

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

açúcar *in natura* e modificado (DOS SANTOS et al., 2011), porém, ainda não existem trabalhos que tenham estudado a capacidade adsorptiva da fração sólida dos resíduos da industrialização da mandioca (casca e bagaço) no âmbito da sua utilização como biossorventes em águas contaminadas com metais tóxicos.

Algumas das vantagens do uso de resíduos de plantas para o tratamento de águas residuárias incluem: simplicidade operacional, baixo processamento, boa capacidade de adsorção, adsorção seletiva de íons de metálicos, baixo custo, alta disponibilidade e fácil regeneração (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi de avaliar a viabilidade da utilização dos resíduos casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca como potenciais biossorventes na descontaminação de corpos hídricos contaminados pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Além disso, este trabalho também objetivou caracterizar e avaliar os materiais casca, bagaço e a mistura dos resíduos casca + bagaço como adsorventes naturais, pro meio de estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção dos íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) em soluções fortificadas, buscando simular corpos hídricos contaminados com estes íons metálicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A cultura da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)

A mandioca pertence à ordem Malpighiales, família Euphorbiaceae, gênero *Manihot* e espécie *Manihot esculenta* Crantz. Entre seus nomes populares podemos destacar macaxeira e aipim, sendo chamada de cassava em países de língua inglesa (EMBRAPA, 2013).

É uma planta bem adaptada a variações de temperatura e chuva, sendo encontrada em áreas de diferentes condições edafoclimáticas, entre 30°N e 30°S de latitude, crescendo em regiões desde o nível do mar até 2.300 m de altitude, e em áreas consideradas marginais para outras culturas: solos com baixa fertilidade, precipitação anual de menos de 600 mm no semiárido até acima de 1.500 mm nos trópicos úmidos e subúmidos (ALVES, 2006).

No Brasil, a cultura é cultivada de Norte a Sul, revelando elevada capacidade de adaptação as mais diversas condições ambientais, desde o clima tropical úmido da Amazônia até o clima subtropical do Rio Grande do Sul. Ela é cultivada principalmente visando à alimentação humana, na forma de fécula, farinha e *in natura* (cozida e/ou frita). Também pode ser utilizada na alimentação animal (parte aérea e/ou raízes) e na indústria química, metalúrgica, têxtil, farmacêutica, plástica, entre outras (CARDOSO e SOUZA, 2002).

Desde as culturas pré-colombianas até os dias atuais, a taxonomia popular, utilizando como critério a toxicidade e palatabilidade das raízes, classifica as variedades de mandioca em dois grupos: mansas ou doces e bravas ou amargas. De maneira geral, as variedades bravas têm sabor amargo e as doces levemente adocicadas (VALLE et al., 2004).

A principal característica da raiz da mandioca, em relação a outras matérias primas amiláceas, é seu teor de linamarina, glicosídeo complexo que, em situações especiais, pode gerar cianeto livre – CN que, em água, forma o ácido cianídrico – HCN. O cianeto é, portanto, apenas uma parte da molécula do glicosídeo e é a única parte tóxica da linamarina e da lotaustralina, outro glicosídeo cianogênico da mandioca (Figura 1). Portanto, só há toxidez quando o cianeto está livre, e não quando ainda ligado aos glicosídeos (EMBRAPA, 2005).

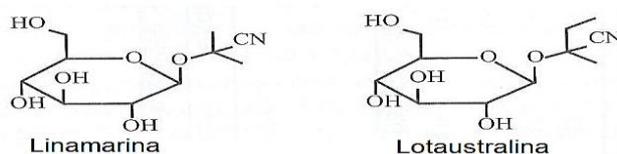


Figura 1. Fórmulas estruturais da linamarina e da lotaustralina (EMBRAPA, 2005).

A mandioca, mesmo não sendo o cultivo mais energético por unidade de área plantada, destaca-se por ser uma planta de muitos usos, deste a alimentação humana e animal ao uso industrial. Quando se considera o valor calórico por unidade de peso, a classificação é alterada e a mandioca passa a ser um dos cultivos alimentares que proporcionam mais calorias; os valores encontram-se na Tabela 1, juntamente com a composição em glicídios, protídeos e lipídeos (EMBRAPA, 2005).

Tabela 1. Valor energético e composição centesimal de tuberosas brasileiras

Tuberosas (base seca)	Calorias	Glicídios	Protídeos	Lipídios
	kcal/100g	-----mg/100g-----		
Açafrão	167	12	5,0	11,0
Araruta	97,4	22	1,5	0,5
Batata	78,5	18	1,8	0,1
Batata-doce amarela	125,5	28	1,3	0,8
Batata-doce branca	89,0	20	1,9	0,1
Batata-doce roxa	95,0	22	1,8	0,1
Mandioquinha-salsa	125,0	30	1,5	0,3
Taro	70,0	16	1,3	0,2
Gengibre	301,0	72	7,6	2,9
Inhame	67,0	15	1,5	0,2
Mandioca	142,0	33	2,0	0,2
Mangarito	107,2	24	3,0	0,3

Fonte: Embrapa 2005 - Processamento e Utilização da Mandioca.

São observados baixos teores de proteínas (Tabela 1), embora a mandioca, pela quantidade consumida por dia, possa ser considerada fonte razoável de proteínas para as populações de baixa renda (EMBRAPA, 2005).

2.1.1. Raízes

As raízes da mandioca são classificadas como raízes tuberosas e formam um sistema radicular adventício produzido na base da estaca nas três primeiras semanas de crescimento, com a função de absorção de água e nutrientes do solo. Sua forma pode ser cônica, cilindro-cônica, cilíndrica, fusiforme ou irregular. A casca pode ser de coloração creme ou castanha, dependendo das condições ambientais, e a cor da polpa pode ser branca ou creme (CHÍRINDJA, 2003).

A raiz apresenta uma película externa finíssima, que se destaca com facilidade e que pode apresentar diversas cores, sendo importante na caracterização das variedades. Essa

estrutura corresponde ao súber e a algumas células do feloderma, que são produtos do felogênio, meristema secundário situado no córtex (CARVALHO e FUKUDA, 2006).

2.1.2. Caule

O caule da mandioca é cilíndrico, lenhoso, com entrenós dispostos em espiral. Dependendo da altitude e da variedade, o padrão de ramificação do caule é variável. Dependendo da variedade, a cor do caule pode ser verde, verde acinzentado/alaranjado ou até mesmo castanho (IITA 1990).

2.1.3. Folhas

As folhas de mandioca possuem arranjo em forma de espiral com filotaxia de 2/5, simples e alternada, com pecíolos longos e coloração alternada que vai desde verde ou pigmentação púrpura. Na maioria das variedades as folhas tendem a ser púrpuras quando jovens e verdes quando maduras. A borda das folhas pode ser dentada ou lombada, dependendo da variedade (CHÍRINDJA, 2003).

2.1.4. Inflorescência e fruto

A mandioca apresenta flores masculinas e femininas na mesma planta, sendo portanto monoica. As flores masculinas e femininas são localizadas em uma única panícula ramificada, com flores femininas na base, e flores masculinas nas pontas (CHAVARRIAGA-AGUIRRE e HALSEY, 2005). Na mandioca verifica-se o fenômeno de protogenia, em que as flores femininas abrem antes das flores masculinas.

O fruto é uma cápsula globulosa, deiscente, triocular com um diâmetro que varia entre 1 a 1,5 cm resultante frequentemente de uma polinização cruzada (CHÍRINDJA, 2003).

O uso de semente é uma prática realizada apenas com fins de pesquisa, pois as plantas propagadas por sementes levam muito tempo, são pequenas e mais fracas do que as plantas de mandioca produzidas a partir de estaca (IITA, 1990).

As flores masculina e feminina, juntamente com uma ilustração da planta de mandioca adulta encontram-se na Figura 2.

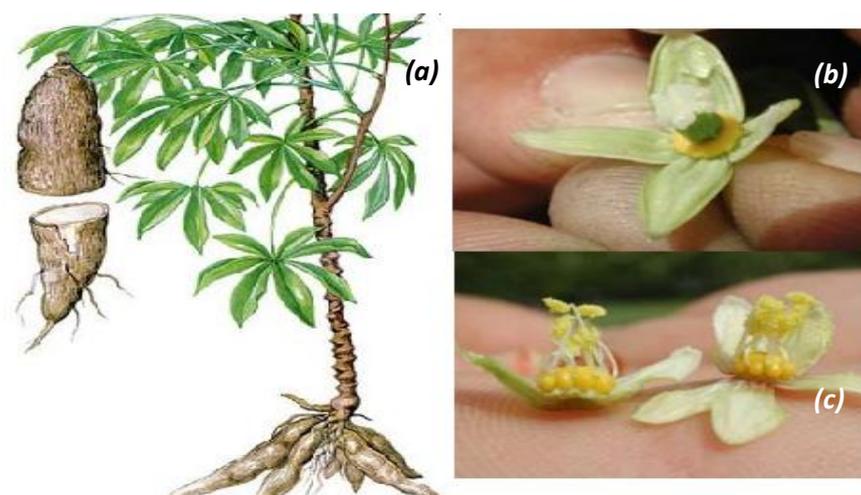


Figura 2. Planta de mandioca adulta (a), flores feminina (b) e masculina (c). (CHAVARRIAGA-AGUIRRE e HALSEY 2005).

A mandioca é uma espécie que apresenta grande diversidade genética, como pode ser observado na América Latina e região do Caribe. Esta ampla diversificação é atribuída principalmente ao sistema cruzado de polinização, ao processo sexual e assexual de propagação e a deiscência de seus frutos no campo (GUSMÃO et al., 2008; FUKUDA e SILVA, 2002; ALMEIDA et al., 1993).

2.1.5 Produção mundial de mandioca

A produção mundial de mandioca estimada é apresentada nas Tabelas 2 e 3, que mostram quais os maiores produtores por continente como também por país.

Tabela 2. Área colhida (ha), quantidade produzida (t) e produtividade média (kg ha⁻¹) de mandioca por continente

Continentes	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Produtividade (kg ha ⁻¹)
África	11.870.412	121.360.638	10,22
Américas	2.678.233	33.197.335	12,40
Ásia	3.891.487	74.778.723	19,22
Oceania	12.480	204.200	11,68
Mundo	18.457.612	229.540.896	12,44

Fonte: FAO, 2010. Atualizado em 23/02/2012. Consultado em 21/01/2013.

Pode-se observar na Tabela 2, que a África é de longe o continente que mais cultiva e produz mandioca, porém, a maior produtividade média é encontrada no continente asiático.

Tabela 3. Área colhida (ha), quantidade produzida (t) e produtividade média (kg ha⁻¹) de mandioca por país

Países	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Produtividade (kg ha ⁻¹)
Nigéria	3.125.340	37.504.100	12,00
Brasil	1.773.300	24.354.000	13,73
Indonésia	1.182.600	23.908.500	20,22
Tailândia	1.168.450	22.005.700	18,83
Congo	1.854.750	15.049.500	8,11
Outros	9.353.172	106.719.096	11,41
Mundo	18.457.612	229.540.896	12,44

Fonte: FAO, 2010. Atualizado em 23/02/2012. Consultado em 21/01/2013.

A Nigéria lidera o ranking mundial em área cultivada e em quantidade produzida de mandioca, sendo o Brasil o segundo colocado em ambos os critérios. Porém, as maiores produtividades são encontradas em países asiáticos (Indonésia e Tailândia), conforme observa-se na Tabela 3 e Figura 3.

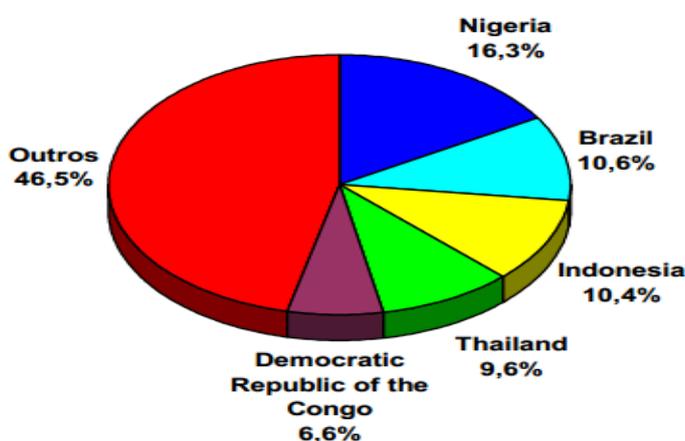


Figura 3. Participação dos principais países na produção mundial de mandioca. Fonte: FAO, 2010. Atualizado em 23/02/2012. Consultado em 21/01/2013.

2.1.6 Produção de mandioca no Brasil

A produção nacional de mandioca vem se mantendo na faixa de 24 a 27 milhões de toneladas nos últimos cinco anos, enquanto a área colhida tem declinado, cedendo espaço para o cultivo de outras culturas mais rentáveis. O consumo da mandioca in natura tende a perder

espaço à medida que se afasta dos polos produtores, por ser uma mercadoria perecível que exige consumo imediato após a colheita (IBGE, 2011).

Apesar de a mandioca ser cultivada em todo o território brasileiro, a sua produção está concentrada em apenas três estados (Pará, Paraná e Bahia), que respondem por 46,4% da produção nacional. O Pará, principal produtor, participa com 18,3% do total nacional, produzindo 4,65 milhões de toneladas de raízes de mandioca. O Paraná, segundo produtor, contribui com 4,18 milhões de toneladas (16,4%), seguido pelos Estados da Bahia, com 3,0 milhões de toneladas (11,7%), do Maranhão, com 1,78 milhão (7,0%), de São Paulo, com 1,3 milhão de toneladas (5,2%), e do Rio Grande do Sul, com 1,3 milhão de toneladas (5,1%). Os demais estados brasileiros contribuíram com 9,2 milhões de toneladas ou 36,3% da produção nacional, como observado na Tabela 4.

Tabela 4. Área colhida, quantidade produzida, produtividade e participação no total da produção nacional de mandioca – safra 2011.

Estados	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Produtividade (kg ha ⁻¹)	% na produção nacional
Brasil	1.741.226	25.441.653	14.611	100
Pará	294.049	4.647.552	15.805	18,3
Paraná	184.263	4.179.245	22.681	16,4
Bahia	252.770	2.966.230	11.735	11,7
Maranhão	207.554	1.780.279	8.577	7,0
São Paulo	56.235	1.321.297	23.496	5,2
Rio Grande do Sul	80.343	1.302.929	16.217	5,1
Demais estados	666.013	9.244.121	13.880	36,3

Fonte: (IBGE 2011).

2.1.7 Produção de mandioca no Paraná

Segundo dados da SEAB, no estado do Paraná durante o ano agrícola de 2011/2012, foram plantados 176.856 ha de mandioca, com produção de 3,9 milhões de toneladas e produtividade de 22,3 ton ha⁻¹ (SEAB 2013).

De acordo com a SEAB, estes resultados demonstram que houve uma diminuição de 1,5% na área cultivada de mandioca no estado em comparação com a safra 2010/2011, resultado em uma diminuição da produção de mandioca do Paraná em torno de 2,8%.

2.2 Industrialização da mandioca

Para mandioca industrial, o processamento no Brasil concentra-se em farinha. Calcula-se que 80% das raízes sejam consumidas para este fim. Cerca de 3% podem ser

contabilizados formalmente como sendo destinados à extração de fécula e suas modificações, com o restante, provavelmente destinado a alimentação animal (EMBRAPA, 2005)

As etapas ou operações unitárias do processamento de farinha de mandioca são: colheita, transporte, descascamento e lavagem, ralação ou moagem, prensagem, esfarelamento, secagem, classificação e embalagem.

2.2.1 Colheita

As épocas mais indicadas para colher a mandioca são aquelas em que as plantas encontram-se em período de repouso, ou seja, quando pelas condições de clima e do ciclo elas já diminuíram o número e o tamanho das folhas e dos lobos foliares, condição em que atinge o máximo de produção de raízes com elevado teor de amido (EMBRAPA, 2005).

De acordo com a EMBRAPA (2005), a colheita da mandioca na região Centro Sul Brasileira é feita de maneira manual ou com auxílio de implementos (“afofador” e “arrancador”), sendo esse último, o método mais utilizado nas grandes áreas e cuja destinação é a industrialização, pois, há um ganho significativo no rendimento de colheita quando executado pelos implementos. O processo de colheita tem as seguintes etapas:

a) Poda das ramas, efetuada a uma altura de 20 a 30 cm acima do nível do solo, pode ser feito de maneira manual ou com auxílio de implementos (Figura 4);



Figura 4. Poda mecanizada de mandioca para realização de colheita, em Rio Brilhante (MS) (EMBRAPA, 2005).

b) Passagem de implementos mecanizados como o arrancador de raízes (Figura 5);



Figura 5. Arrancador de raízes - (esquerda) vista lateral do implemento; implemento em operação (direita) (EMBRAPA, 2005).

c) Arranquio das raízes do solo que pode ser executado de maneira manual, com a ajuda de ferramentas ou através de implementos mecanizados, como o arrancador (Figura 6);



Figura 6. Lavoura de mandioca antes (esquerda) e após (direita) arranquio (EMBRAPA, 2005).

d) Arranquio das raízes das cepas da mandioca, também conhecido como "despinicar" (Figura 7);



Figura 7. Retirada das raízes das cepas de mandioca, Ivinhema (MS) (EMBRAPA, 2005).

e) Transporte (Figura 8);



Figura 8. Após decepadas, as raízes são colocadas em "Big-Bags" (esquerda) e posteriormente colocadas em carretas para transporte até as indústrias processadoras. Ivinhema (MS) (EMBRAPA, 2005).

2.2.2 Recepção, lavagem e descascamento

As raízes de mandioca devem ser depositadas em área externa da indústria de fécula (Figura 9) ao serem recebidas. Nesse local, as raízes são pesadas e descarregadas. (EMBRAPA, 2005).

Dependendo do solo em que é produzida, uma tonelada de raízes de mandioca pode carregar até 100 kg de torrões e pedras (EMBRAPA, 2005).



Figura 9. Descarga das raízes de mandioca na indústria.

Mecanicamente, o processo de descascamento e lavagem ocorre em sequencia, realizados no mesmo equipamento (lavador-descascador), existindo diversos modelos de

lavadores-descascadores de mandioca, dentro os quais destacamos o lavador-descascador semicilíndrico, construídos de madeira ou ferro revestido por aço inoxidável que é amplamente usado na indústria de fécula (Figura 10).



Figura 10. Lavador-descascador semicilíndrico.

Nesta etapa a casca é separada das raízes, que seguem para posterior moagem. A casca de mandioca é um dos subprodutos sólidos industriais, correspondente à periderme, variando entre 2 a 5% do peso total das raízes. Constitui-se em uma fina camada celulósica, cor marrom-clara ou marrom-escura. Com a casca, em geral, pode sair certa quantidade da entrecasca ou parênquima cortical, o que acarreta perda de amido nas fecularias, mas é desejável em farinheiras, caso apresente-se excessivamente fibrosa. Os principais destinos a estes subprodutos são a alimentação animal e seu uso como biofertilizantes (EMBRAPA, 2005).

Para adequar-se à realidade da indústria, a composição dos subprodutos denominados “cascas” são mais bem expressas pela mistura de ambas às frações (casca + entrecasca). A composição média das frações casca e casca + entrecasca são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Valores médios de diversas determinações realizadas na casca e casca + entrecasca de raízes de mandioca

Parâmetros	Casca	Casca + entrecasca
	----- g/100g de massa seca -----	
Sólidos voláteis	...	26,23
Cinzas	4,00	1,45
Carboidratos solúveis	...	7,86
Amido	0,00	32,00
Lipídeos	3,00	0,63
Nitrogênio	0,64	2,10
Fibra	41,00	...
Lignina	...	6,46
	----- mg/100g de massa seca -----	
CN livre	...	23,90
CN total	0,00	120,00
Fósforo	60,00	60,00
Potássio	430,00	430,00
Cálcio	280,00	280,00
Magnésio	80,00	80,00
Ferro	5.538,00	26,00
Cobre	9,00	9,00
Zinco	21,00	21,00
Manganês	104,00	103,00
Enxofre	110,00	320,00
Boro	18,00	18,00

Fonte: Cereda (2001).

2.2.3 Ralação ou Moagem

Como descrito por Cereda (2001), as raízes limpas e repenicadas são enviadas para os raladores, manualmente ou por meio de transportadores mecânicos, dependendo do volume de produção. Nessa etapa a mandioca é reduzida a uma massa mais ou menos fina.

2.2.4 Prensagem

Mesmo que as raízes sejam raladas a seco a massa ralada é excessivamente úmida e o excesso de água deve ser eliminado antes da secagem (manipueira), para facilitar esta operação e evitar a formação de goma. A operação de prensagem é executada em prensas hidráulicas, que oferecem vantagens de maior rapidez, menos mão-de-obra e maior rendimento (EMBRAPA, 2005).

2.2.5 Esfarelamento

A massa, após prensagem, passa pelo processo de esfarelamento. Como descreve Cereda (2001), quando sai da prensa, a massa encontra-se sob forma de blocos compactos, em função da pressão exercida. Antes de seguir para a torração ou secagem, provoca-se o seu desmembramento, por meio de um ralador comum, girando a menor velocidade (600 rpm) do que o ralador de raízes, ou usando esfareladores.

A massa esfarelada passa por um jogo de peneiras de malha fina, onde se retêm fibras e pedaços de casca e de raízes que escaparam à ação do ralador. O material retido na peneira, conhecido por crueira, é subproduto que pode ter mais de um destino, mas o mais comum é a mistura com resíduos para fabricação de rações animais (EMBRAPA, 2005).

Este subproduto possui diversos nomes populares, tais como crueira, massa, farelo ou bagaço, e corresponde ao resíduo sólido composto pelo material fibroso da raiz, contendo parte do amido que não foi possível extrair no processamento.

Por ser um material embebido em água, apresenta maior volume do que a própria matéria prima, contendo cerca de 75% de umidade. A característica principal do bagaço é conter mais de 70% de amido residual e ao redor de 16% de fibras. A acidez é bastante variável, provavelmente porque ocorrem fermentações naturais, uma vez que este apresenta alta umidade (EMBRAPA, 2005).

2.2.6 Secagem

A secagem do produto final pode ser realizada por meio de inúmeros tipos de secadores, um dos mais comuns na indústria é por meio de secadores de tambor.

Neste caso, o produto, líquido ou em forma de papa, é aplicado como uma fina camada sobre a superfície externa do tambor e a desidratação do produto termina antes que o tambor complete a volta e ele é desprendido de sua superfície com uma faca ou raspador. (EMBRAPA, 2005). Após esta etapa a farinha é classificada e embalada.

2.2.7 Resíduos sólidos da indústria de fécula de mandioca

Como descrito anteriormente nos subitens 2.2.2 e 2.2.5, o processamento de raízes de mandioca gera resíduos sólidos denominados de casca (casca + entrecasca) e bagaço (massa, farelo ou crueira), sendo que os principais destinos destes resíduos são a alimentação animal e seu uso como biofertilizantes.

Tendo em vista que a mandioca é uma cultura de abrangência internacional e esta atualmente possui grande produção e potencial para o aumento desta produção nos próximos

anos, considerando ainda que a geração destes resíduos sólidos irá aumentar proporcionalmente com a expansão da cultura, são necessárias pesquisas que busquem novos destinos e usos para estes materiais. Uma destas possíveis soluções é o uso destes materiais como bioadsorventes alternativos no tratamento de águas contaminadas.

2.3 Bioadsorventes

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

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

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

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

O método de remoção de íons metálicos de águas envolvendo a capacidade de adsorção de materiais orgânicos e inorgânicos pode ser uma opção bastante interessante, principalmente por serem encontrados em grandes quantidades e não se tratarem de produtos onerosos (KUMAR et al., 2000). Além disso, o processo apresenta outras vantagens como o baixo custo, visto que na maioria das vezes o material não necessita de um tratamento prévio, possui alta eficiência e a possibilidade de recuperação do íon metálico adsorvido (REDDY et al., 2010).

Desta forma, alguns bioissorventes como cascas de cacau (MEUNIER et al., 2003), bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e modificada na remoção de Pb e Cu (DOS SANTOS et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2011), cascas de banana e laranja (ANNADURAI et al., 2002), conchas de mexilhão (PEÑA-RODRÍGUEZ et al., 2010), farelo de arroz (MONTANHER et al., 2005) e biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009) têm sido explorados no que diz respeito à remoção de íons metálicos.

Considerando as características e vantagens atribuídas ao processo de bioissorção, as tentativas em encontrar novos materiais adsorventes que sejam tecnicamente e economicamente viáveis tornam-se fundamentais (DOS SANTOS et al., 2010).

Diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção de espécies metálicas, sejam eles orgânicos (carvão ativado, biomassas etc.) ou inorgânicos (zeólitas, argilas etc.), naturais ou sintéticos (AKLIL et al., 2004). Materiais alternativos tais como resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (VALDMAN et al., 2001). Estes podem ser usados como adsorventes que promovem a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos presentes nos efluentes industriais.

O processamento industrial da mandioca gera quantidades significativas de resíduos que causam sérios problemas ambientais. Indústrias de médio e grande porte chegam a processar 300 toneladas de mandioca por dia, gerando grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos os subprodutos da industrialização da mandioca são partes constituintes da própria planta, gerados em função dos processos tecnológicos adequados. Por este conceito, seriam considerados subprodutos, inclusive, os restos de cultura. A qualidade e a quantidade dos subprodutos variam bastante e dependem de vários fatores como cultivar, idade da planta, tempo após colheita, tipo e regulagem do equipamento industrial, entre outros (CEREDA, 2001).

Nos resíduos sólidos encontram-se basicamente a casca da mandioca, fibras e a massa. Considerando que aproximadamente 3 a 5% da massa das raízes correspondem à casca (EMBRAPA, 2005), estima-se que cerca de 1 milhão de toneladas ano⁻¹ deste resíduo são produzidas no Brasil e 11 milhões de toneladas ano⁻¹ em todo o mundo.

A utilização dos resíduos sólidos de mandioca na agricultura e na alimentação animal tem sido alvo de estudos para aproveitamento destes (CEREDA, 1994), porém, ainda não existem trabalhos que tenham estudado a capacidade adsorviva da fração sólida dos resíduos

da industrialização da mandioca no âmbito da sua utilização como bio-sorventes de águas contaminadas.

2.4 Contaminação de recursos hídricos:

Um dos grandes problemas da atualidade é a poluição ambiental proveniente, em grande parte, do manejo inadequado de pesticidas, águas de irrigação de baixa qualidade e a disposição indiscriminada de resíduos industriais ou domésticos, os quais podem provocar o acúmulo de substâncias que podem ser tóxicas às plantas e, ao entrarem na cadeia alimentar podem tornar-se perigosas aos animais e ao homem (CAMARGO et al., 2006).

A indústria contamina a água por meio do despejo nos rios e lagos de desinfetantes, detergentes, solventes, íons metálicos, resíduos radioativos e derivados de petróleo (ODUM, 1998).

2.5 Metais pesados

Os metais pesados são elementos fortemente poluidores e apresentam diversos efeitos nocivos aos ecossistemas causando alterações físico-químicas na água, o que provoca a queda de sua qualidade e a mortandade de flora e fauna, prejudicando conseqüentemente, a saúde do homem (HUAMÁN PINO, 2005).

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

Alguns metais são utilizados no metabolismo biológico e desta forma podem ser considerados essenciais como é o caso de Cu, Zn, Ni e Cr, sendo que em concentrações mais elevadas podem tornar-se tóxicos. Já o Pb e Cd são considerados tóxicos mesmo em níveis de traço (GONÇALVES et al., 2009).

O cromo pode ser considerado essencial, pois é utilizado no metabolismo biológico (Cr^{3+}), porém é cancerígeno na sua forma hexavalente (Cr^{6+}), enquanto que o chumbo (Pb^{2+}) e o cádmio (Cd^{2+}) não são essenciais, sendo tóxicos mesmo em níveis de traço (TÜZEN, 2003).

2.5.1 Cd

O cádmio (Cd) à temperatura ambiente (25°C) se apresenta no estado sólido, possui número atômico 48 e massa atômica 112,411g. Este elemento pertence ao grupo dos metais de coloração cinza prateada metálica e está disponível em diversas formas incluindo folha, grânulo, pellet, pó, bastão, fio, dentre outras. É um metal macio, altamente tóxico, que pode ser facilmente cortado com uma faca, sendo em sua maior parte produzido como subproduto da extração de zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2011).

O Cd pode ser encontrado como subproduto da produção de zinco, cobre e chumbo, considerando que, geralmente, o minério (greenoquita - CdS) está associado como um contaminante (0,25 - 0,5%) aos minérios de zinco e chumbo. Segundo a International Cadmium Association (ICdA, 2001), o Cd tem sido usado, principalmente, na fabricação de baterias de níquel-cádmio, embora, também tenha outras aplicações como pigmentos, revestimentos, estabilizadores para PVC (Cloroeto de polivinil) e ligas.

Um dos principais problemas associados ao Cd é o seu destino final, pois o mesmo pode atingir o solo ou o ar através da queima de resíduos urbanos ou da queima de combustíveis fósseis, poluindo assim o meio ambiente e ocasionando danos ao ecossistema (PINO, 2005).

Os problemas ocasionados pelo Cd não se limitam a área ambiental, provocando danos irreparáveis à saúde, podendo inclusive ocasionar a morte. A intoxicação por este metal pesado pode causar problemas específicos dependendo do tipo de contaminação ocorrida: quando a intoxicação ocorre por meio das vias aéreas, pela inalação da poeira de Cd, podem ocorrer problemas no trato respiratório e nos rins, podendo levar a morte; no caso de intoxicação via oral, quando ocorre a ingestão de uma quantidade significativa de Cd, pode advir envenenamento imediato e danos ao fígado e aos rins; já na intoxicação por contato podem ocorrer alterações genéticas (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2011).

O aumento da produção global de Cd está intrinsecamente relacionado à atividade humana. Esta produção de Cd tem aumentado ao longo dos últimos anos, devido ao implemento de novos materiais que utilizam Cd na sua composição.

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

Para se retirar o Cd do meio ambiente, a fim de se evitar a intoxicação por este metal, muitas técnicas de remediação têm sido utilizadas. Para se garantir uma maior eficiência na retirada do Cd, algumas características deste metal devem ser levadas em consideração, como a mobilidade do mesmo no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas principalmente pelo pH que possibilita uma maior mobilidade do Cd (quando se encontra entre 4.5 e 5.5) e a formação de complexos insolúveis por parte dos metais (que irá definir quanto do metal está disponível no meio) (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2011).

A solubilidade do Cd em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 11.

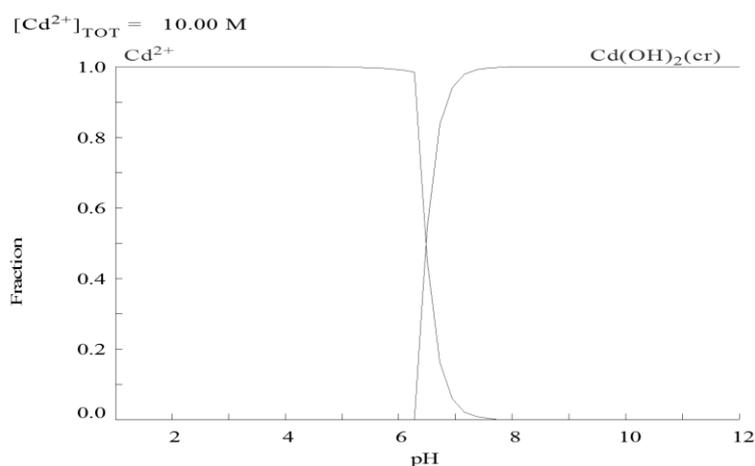


Figura 11. Diagrama de equilíbrio químico para Cd. Software Hydra/Medusa.

Observa-se na Figura 11, que para faixas de pH superiores a 9,0 ocorre predominância de hidróxidos de Cd, e para faixas de pH abaixo deste valor ocorre predominância do cátion Cd^{2+} .

2.5.2 Pb

O chumbo (Pb) raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos, e sendo o mais importante minérios a galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoíta e a wulfenita.

O Pb é o metal 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).

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

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

As intoxicações por chumbo podem causar inicialmente falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal estar, dor de cabeça e cólicas abdominais fortes. Entretanto, na infância, muitas vezes os sintomas ligados à deposição de chumbo no cérebro são predominantes. Na sua forma inorgânica Pb^{2+} é um inibidor de enzimas e também afeta o sistema nervoso (DE CAPITANI, 2009).

O pH é um dos fatores que afeta mais diretamente na disponibilidade do Pb para o meio onde este se encontra, seja o solo, a água ou algum organismo vivo. A solubilidade do Pb em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 12.

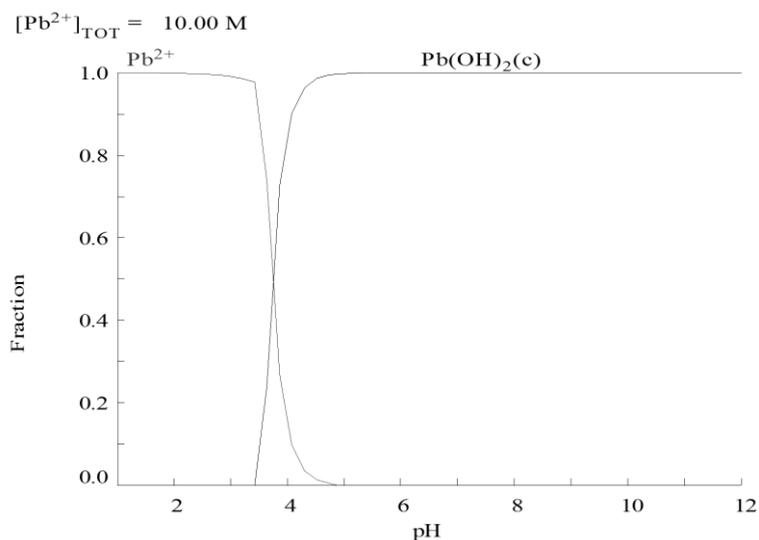


Figura 12. Diagrama de equilíbrio químico para Chumbo.
Software Hydra/Medusa.

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

2.5.3 Cr

O amplo uso Cromo (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).

Os íons de Cr são encontrados em diferentes estados de oxidação, porém, a forma trivalente (Cr^{3+}) é a mais comum, enquanto que a forma hexavalente (Cr^{6+}) depende de condições mais específicas de pH e potencial redox (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).

Segundo Frois et al. (2011), 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} .

Um dos fatores que mais afeta o estado de oxidação do Cr e sua disponibilidade no meio é o pH, como pode ser observado na Figura 13, enquanto que para faixas de pH mais ácido predominam formas solúveis como Cr^{3+} e hidróxidos de Cr, em faixas mais alcalinas predominam complexos insolúveis e ânions de Cr.

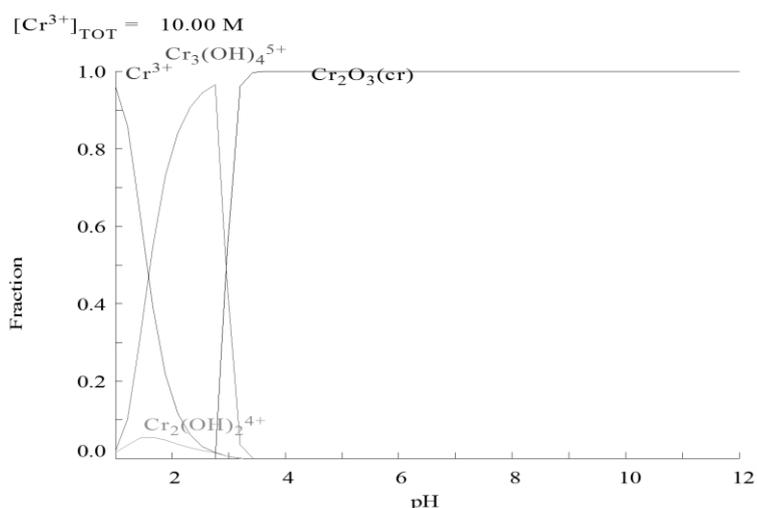


Figura 13. Diagrama de equilíbrio químico para Cromo. Software Hydra/Medusa.

2.6 Adsorção

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais (NUNES, 2009). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (HO e McKAY, 1999). Contudo, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e também existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990).

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

Na adsorção química ou quimissorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (MELO, 2009).

2.7 Modelos de adsorção

Na literatura existem relatos de vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (BARROS et al., 2000), no entanto as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

O modelo matemático de Langmuir compreende uma equação amplamente utilizada para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (LIU, 2006). O modelo de Langmuir foi proposto em 1918 foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Este modelo considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e com sítios idênticos de energia (GONÇALVES Jr., 2009).

O modelo matemático de Freundlich compreende uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, não prevê saturação da superfície e

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

2.8 Cinética de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção podem ser desenvolvidos mediante diversos modelos matemáticos, dentre os quais podem ser citados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, os quais serão detalhados a seguir.

2.8.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

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

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

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

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

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

2.8.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

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

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

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

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

2.8.3 Modelo cinético de Elovich

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

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

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

2.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

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

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

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

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

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

2.9 Equilíbrio de adsorção

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

As principais características dos tipos de isotermas, segundo Giles (1960), apresentadas na Figura 14 estão na Tabela 6.

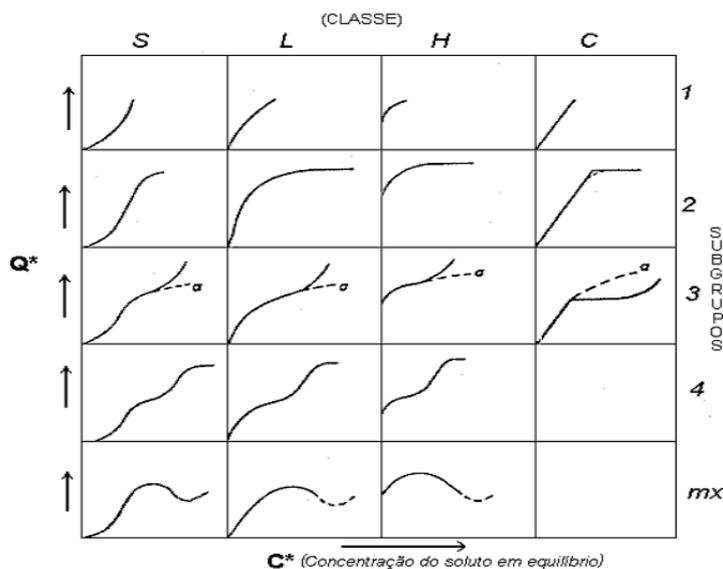


Figura 14. Classificação das isotermas. Fonte: (GILES, 1960).

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).

Tabela 6. 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 sítio.
C (Constant Partition)	Possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante.

Fonte: (GILES, 1960)

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

2.9.1 Modelo matemático de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expresso em sua forma linear pela Equação 5 (NJOKU et al., 2011):

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{mb}} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (5)$$

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

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 6:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6)$$

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

2.9.2 Modelo matemático de Freundlich

O modelo matemático de Freundlich (Equação 7) descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

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

2.9.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 8) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU et al., 2011). Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 8) (FAROOQ et al. 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (8)$$

no qual, Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ' ε ' é o Potencial de Polanyi (Equação 9).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (9)$$

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

Equação 10: Energia de adsorção E (kJ mol^{-1}).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (10)$$

2.10 Dessorção

O processo de dessorção (Equação 11) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado com ácidos fortes em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (11)$$

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

3 REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 1997. 808 p.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal Chemistry and Environment**, vol. 7, 5 ed. p.71-79. 2003.
- AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal ions from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.112, n.3, p.183-190, 2004.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285–294, 2001.
- ALMEIDA, F.C.G.; ALMEIDA, F.A.G.; CARVALHO, P.R. Descritores práticos para a caracterização botânica de algumas cultivares de mandioca no estado do Ceará. *Ciência Agrônômica*, Fortaleza, 1993, p.18-21.
- ALVES. A. A. C. Fisiologia da mandioca In: **Aspectos socioeconômicos e agrônômicos da mandioca** 1 ed. Cruz das Almas – BA: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical, 2006. cap. 7, p.139-169.
- ANNADURAI, G., JUANG, R. S., LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science e Technology**, v.47, n.1, p.185-190, 2002.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.97, n.1-3, p.219–243, 2003.
- BARROS, M. A; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A; AGUIAR, E. F. Remoção por metais pesados por adsorção/troca iônica. In: V SEMINÁRIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL, 2000, Maringá - PR. **V Seminário Ibero Americano de Catálise para a proteção Ambiental**. 2000.
- BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.
- BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Preparation of a composite biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* biomass and alginate/polyvinyl alcohol for removal of Cu(II) and Cd(II) ions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Water, air, soil and pollution**, v. 221, n.4, p.391-403, 2011.
- BRADY J. E. e Humiston G.E.. *Química Geral*. 2ªed Livros Técnicos e Científicos, RJ, v.1, 1986.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; BERTON, R. S. O solo e a qualidade do ambiente. In: **Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2006, p.11–32.

CARDOSO, C.E.L.; SOUZA, J.S. Importância, potencialidades e perspectivas do cultivo da mandioca na América Latina. In: CEREDA, M.P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. Campinas: Fundação CarCargill, 2002. p.29-47.

CARVALHO P. C. L., FUKUDA, W. M. G. Estrutura da planta e morfologia. In: **Aspectos socioeconômicos e agronômicos da mandioca**. EMBRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical: Cruz das Almas - BA, 2006, cap.6, p.126-137.

CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: fundação Cargill, 2001, cap.1, p.31-35.

CEREDA, M. P. Resíduos da industrialização de mandioca no Brasil. In: **Resíduos da industrialização da mandioca**. Editora Paulicéia, 1994, p.28-34.

CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS Microbiology Reviews**, v.25, p.335-347, 2001.

CHAVARRIAGA-AGUIRE, P.; HALSEY, M. **Reproductive biology and practices for confinement of experimental fields trials**. Program for biosafety systems (PBS), International food research institute, 2005, p.20.

CHÍRINDJA, O. **Influência de diferentes níveis de irrigação no desenvolvimento de quatro variedades de mandioca**. Trabalho de Licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane – Faculdade de Ciências – Departamento de Ciências Biológicas, maio de 2003.

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

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

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

DOS SANTOS, V. C. G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v.216, p.351-359, 2011.

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

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

EMBRAPA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA: **Processamento e utilização da Mandioca**, 21 ed. Cruz das Almas BA, p.547, 2005.

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

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

FRAIFE FILHO. G. A; BAHIA J. J. S. **Mandioca**. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/mandioca.htm>> Acesso em 05 de Maio de 2012.

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, Acesso em 04 de janeiro de 2011.

FUKUDA, W.M.G.; SILVA, S.O. **Melhoramento de mandioca no Brasil**. In: Cereda, M.P. Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2002.

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

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

GONÇALVES Jr., A. C.; LUCHESE, E. B. di; LENZI, E. Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the Latossolo Vermelho escuro, treated with commercial fertilizers. **Química Nova**, v.23, n.2, 2000.

GUSMÃO, L. L.; NETO, J. A. M. Caracterização morfológica e agrônômica de acessos de mandioca nas condições edafoclimáticas de São Luís, MA. **Revista FZVA**, v.15, n.2, p.28-34, 2008.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; CRIVOS, A. A.; ERMEULEN, T. V. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial Engineering Fundamentals**, v.5, p.212–223, 1966.

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

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

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

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

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da pecuária municipal 2011**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em 04 de janeiro de 2012.

ICdA. INTERNACIONAL Cadmium ASSOCIATION, **Revision of the Battery Directive: Public Consultation**, 2001.

IITA. **A mandioca na África Tropical – Um manual de referência**, Ibadan, Nigéria 1990, p.85.

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

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

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

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

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

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

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.274, p.34-36, 2006.

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

MEUNIER, N.; LAROULANDIE, J.; BLAIS, J. F.; TYAGI, R.D. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. **Bioresource Technology**, v.90, 3 ed. p. 255–263, 2003.

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

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

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

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

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.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Tradução Christopher J. Tribe; supervisão Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1998. 434p, il. Título do original em inglês: Basic Ecology.

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

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

PEÑA-RODRÍGUEZ, S., FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., ARIAS-ESTÉVEZ, M., NÚÑEZ-DELGADO, A., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p.622-627. 2010.

PINO G.A.H., **Biossorção de metais pesados utilizando *Cocos nucifera***. Dissertação de Mestrado, PUC-RJ, março 2005.

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

REDDY, D. H. K.; SESHIAH, K.; REDDY, A. V. R.; RAO, M. M.; WANG, M. C. Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by *Moringa oleífera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.831-838, 2010.

SEAB – Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná. Disponível em: <<http://www.seab.pr.gov.br>>. Acesso em 02 de janeiro de 2013.

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

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, 2000.

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

TAVARES, C. TAVARES, C. R. G. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. **Anais do IV encontro brasileiro sobre adsorção** – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, 2003.

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.

TÜZEN, M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food chemistry**, v.80, p.119-123, 2003.

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

VALLE, T. L.; CARVALHO, C. R. L.; RAMOS, M. T. B.; MÜHLEN, G. S.; VILLELA, O. V. Conteúdo cianogênico em progênies de mandioca originadas do cruzamento de variedades mansas e bravas. **Bragantia**. v.63, n.2, p.221-226, 2004.

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

VULCAN, T., **Cadmium: Spent Energy**, www.hardassetsinvestor.com, Acesso em 24 de maio de 2011.

WAN 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, 2008.

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

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

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

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

CAPÍTULO II - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIOSORVENTES

RESUMO

O presente trabalho propôs a utilização de resíduos sólidos da indústria de processamento de raízes de mandioca *Manihot esculenta* Crantz (casca, bagaço e a mistura casca + bagaço), como adsorventes naturais na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de águas contaminadas. Em uma primeira etapa, a superfície dos biossorventes foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a determinação dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho (IV). Após esta etapa foram realizados testes de adsorção objetivando determinar as condições ideais de pH, massa de adsorvente e tempo de contato adsorvente/adsorvato para o processo de remoção dos íons metálicos. A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A partir das micrografias dos biossorventes foi possível observar uma superfície com características favoráveis à adsorção, e por meio dos espectros de infravermelho foram identificados possíveis compostos estruturais, como lignina, celulose e hemicelulose. O pH_{PCZ} determinado foi de 6,00; 6,17 e 6,24 para os adsorventes casca, bagaço e casca + bagaço, respectivamente. Os testes de massa demonstraram que a proporção biossorvente/contaminante de 8 g/L são suficientes para uma eficiente remoção íons metálicos em solução. A influencia do pH na adsorção foi determinada na faixa de pH (4,0 a 6,0) para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , sendo que a faixa mais adequada foi encontrada entre pH 5,0 e 6,0, portanto optou-se por trabalhar com pH de 5,5. O tempo de equilíbrio dinâmico para o processo de adsorção é de 60 min para os três materiais e para os três íons metálicos estudados. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais. Pelos resultados obtidos conclui-se que a utilização dos resíduos casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca se apresentam como potenciais biossorventes viáveis na descontaminação de águas contaminadas pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Deste modo, verifica-se que esta prática complementa as etapas finais da cadeia produtiva da mandioca, dando um novo destino aos resíduos sólidos da atividade agroindustrial da mandioca.

Palavras-chave: Resíduos, biossorvente, descontaminação, adsorção, modelos cinéticos.

ABSTRACT

The present work propose the use of solid wastes from the industry of cassava root processing (*Manihot esculenta* Crantz) (bark, bagasse and the mix bark + bagasse), as natural adsorbents in the removal of the metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} from polluted hydric bodies. In the first moment, the surface of the biosorbents was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the determination of the functional groups was performed by infrared spectroscopy (IR). After this step, adsorption tests were conducted aiming to determine the ideal conditions of pH, mass of adsorbent and contact time between the adsorbent/adsorbate for the removal process of these metal ions. The adsorption kinetics was evaluated by the mathematical models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. By the micrographs was possible to observe surfaces with characteristics favorable to adsorption process, and by the infrared spectrum were identified possible structural compounds like lignin, cellulose and hemicellulose. The mass tests demonstrate that the proportion biosorbent/contaminant of 8 g/L is enough for an efficient removal of the metal ions. The adsorption shown itself independent in the pH studied range (4.0 to 6.0) for all ions, being the pH of 5.5 chosen for further tests. The time for the dynamic equilibrium for the adsorption process is 60 min for the three materials (bark, bagasse and bark + bagasse), regardless of the studied ion (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+}). The kinetics model of pseudo-second order had the best fitting to the experimental data, indicating that the limiting step for the adsorption of heavy metals for these biosorbent is possibly the chemisorption. By the obtained results it can be concluded that the use of the wastes bark, bagasse and bark + bagasse of cassava presented themselves as potential biosorbents viable for the decontamination of hydric bodies polluted by metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} . In this way, it is verified that this practice complements the final steps of the productive chain of cassava, bringing a brand new destiny for these solid wastes from the cassava agroindustry.

Key-words: Wastes, biosorbent, decontamination, adsorption, kinetic models.

1 INTRODUÇÃO

Dentre as formas de contaminação do meio ambiente resultante das atividades humanas, a contaminação hídrica com íons metálicos pesados tem causado grande preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle da poluição (OLIVEIRA et al., 2001), pois estes tem sido excessivamente liberados ao meio ambiente (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Tal receio ocorre devido aos efeitos tóxicos que os metais pesados causam aos seres humanos, animais e meio ambiente (LI e BAI, 2005), sendo que as principais fontes destes metais são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e de atividades agropecuárias (AGUIAR et al., 2002).

A preocupação com os metais pesados é oriunda da bioacumulação destes pela flora e fauna aquática que acaba atingindo o homem, produzindo efeitos subletais e letais, decorrentes de disfunções metabólicas (PEREIRA, 2004).

Por definição, metais pesados são os elementos com massa específica superior a 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20 (MALAVOLTA et al., 1997). Dentre eles se destacam, por sua toxicidade, os seguintes metais pesados, aqui expressos em sua forma catiônica: Cádmio (Cd^{2+}), cromo (Cr^{6+}), mercúrio (Hg^{2+}), níquel (Ni^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e, em menor grau cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) (PEREIRA 2004).

Os processos convencionais de tratamento de corpos hídricos contaminados por íons metálicos, os quais envolvem processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, extração por solventes, dentre outros, em grande parte são inadequados para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons metálicos em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo, conforme coloca Spinelli et al. (2005).

Uma das alternativas para remoção de contaminantes em águas é o processo de adsorção, sendo esta tecnologia extensivamente usada para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de soluções aquosas. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados para uma grande variedade de poluentes em águas, porém, seu elevado custo é uma de suas principais desvantagens (LIN e JUANG, 2009).

A adsorção de íons metálicos é mais viável quando se utilizam adsorventes naturais como, por exemplo, rejeitos da indústria e da agricultura. Tais adsorventes constituem-se em uma alternativa promissora para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (AHALYA et al., 2003; DEMIRBAS, 2008).

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

Contudo, ainda não existem estudos sobre a capacidade adsortiva da fração sólida dos resíduos da industrialização da mandioca (casca, bagaço e casca + bagaço) no âmbito da sua utilização como biossorventes de corpos hídricos contaminados.

O processamento industrial da mandioca gera quantidades significativas de resíduos, que podem causar sérios problemas ambientais quando destinados incorretamente. Nos resíduos sólidos da industrialização da mandioca encontram-se basicamente a casca das raízes de mandioca, fibras e o bagaço, os quais atualmente são destinados principalmente à alimentação animal (CEREDA, 2001).

Desta maneira, este trabalho teve como objetivo determinar as características morfológicas da casca e bagaço de raízes de mandioca, e o seu uso na adsorção de íons metálicos, avaliando os fatores que influenciam no processo de adsorção: massa de adsorvente, pH da solução contaminante e tempo de contato entre adsorvente/adsorvato.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção, preparo e caracterização dos materiais

Os materiais adsorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B), foram obtidos em feccularia localizada no município de Toledo - PR. Os materiais foram secos a 60°C durante 48 h, triturados e peneirados, recolhendo-se a porção resultante entre 14 a 60 mesh. Não foi realizado nenhum tratamento que modificasse quimicamente os biossorventes.

Foi realizada a caracterização química dos biossorventes, por meio de digestão nitroperclórica dos materiais adsorventes (AOAC, 2005), para posterior determinação das concentrações dos metais potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) por espectrometria de absorção atômica - modalidade chama (EAA/chama) (WELZ E SPERLING, 1999), modelo GBC 932 AA (Victória, Austrália) com lâmpada de deutério para correção de fundo.

Para avaliação dos grupos funcionais possíveis responsáveis pela ligação com os metais poluentes (Cd, Pb e Cr) foi realizada a caracterização dos espectros por Infravermelho,

utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

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

Também foi determinado o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, que se refere ao pH no qual a resultante das cargas superficiais do adsorvente é nula. Para tal foram adicionados 50 mg dos adsorventes em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) 0,5 mol L^{-1} em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos em concentração de 0,1 mol L^{-1} . Após 24 h de agitação (200 rpm), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, sendo que, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao pH_{PCZ} (MIMURA et al., 2010).

2.2 Preparo das soluções fortificadas

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram preparadas a partir de sais de nitrato de cádmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. P.A. $\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich], nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich] e nitrato de cromo [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich].

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

A remoção de íons metálicos pelo processo de adsorção em meio aquoso depende de vários fatores, entre eles podemos destacar a quantidade de adsorvente, pH do meio e tempo de contato entre adsorvente/adsorvato.

Desta maneira, neste primeiro estudo foram mantidas constantes a velocidade de agitação (200 rpm), tempo de agitação (1,5 h), temperatura (25°C) e concentração das soluções monoelementares (10 mg L^{-1}), variando-se o pH das soluções e a massa adsorvente.

As soluções de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram ajustadas em 3 condições de pH (4,0; 5,0 e 6,0). Os valores de pH estudados foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos na concentração de 0,1 mol

L⁻¹. As massas dos adsorventes foram 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 mg, sendo que cada material adsorvente foi avaliado separadamente.

Em erlenmeyers de 125 mL, foram adicionados o material adsorvente e 50 mL da solução aquosa monoelementar com o respectivo íon metálico na concentração de 10 mg L⁻¹, sendo que após 1,5 h as amostras foram filtradas com auxílio de papel filtro qualitativo (Unifil), sendo então realizada a determinação do teor dos metais na solução monoelementar por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999). A partir do valor obtido para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 1).

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

no qual: Q_{eq} é a quantidade de íon adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial do íon na solução (mg L⁻¹), C_{eq} é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L⁻¹) e V é o volume de solução utilizado (L).

A porcentagem de remoção do íon metálico foi calculada conforme a Equação 2:

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

no qual: $\%R$ é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente, C_{eq} é a concentração do íon em equilíbrio (mg L⁻¹) e C_0 é a concentração inicial do íon na solução (mg L⁻¹).

2.4 Estudos de adsorção em função do tempo de contato adsorvente/adsorvato

A fim de determinar a influência do tempo de contato no processo sortivo, foram utilizadas as melhores condições obtidas nos estudos de massa e pH em diferentes intervalos de agitação.

Sendo assim, 400 mg foi a massa determinada para os três adsorventes e o pH de 5,5 foi utilizado para os três metais. Os tempos de agitação utilizados foram 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min, sendo que após estes intervalos as amostras eram filtradas e alíquotas eram retiradas para determinação das concentrações dos metais por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A fim de avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram utilizados.

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

O modelo de primeira ordem de Lagergren, também denominado de pseudoprimeira ordem é apresentado na Equação 3 (HO, 2004; HO e McKAY, 1998).

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

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

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

Já o modelo cinético de pseudossegunda ordem (Equação 4) assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO e McKAY, 1999).

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

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

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

O modelo cinético de Elovich (Equação 5) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e conforme Ho e McKay (2004) este modelo foi desenvolvido para descrever a quimissorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no

material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003).

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

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

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 6), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

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

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

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

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

Adsorventes que apresentam estrutura porosa, com grande área de superfície e estrutura interna desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula (BASIBUYUK, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos adsorventes

Foram encontradas concentrações de Pb nos materiais adsorventes (Tabela 1), o que é um indicativo da presença de concentrações deste metal pesado no solo onde as plantas de mandioca foram cultivadas.

Tabela 1. Características químicas dos materiais adsorventes.

ADSORVENTE	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg ⁻¹ -----			-----mg kg ⁻¹ -----						
Casca	24,10	35,03	6,83	14,33	35,67	123,33	32,00	<0,005	11,00	<0,01
Bagaço	5,77	23,23	4,58	5,67	24,50	27,67	18,67	<0,005	14,67	<0,01
Casca + Bagaço	7,77	22,58	5,12	6,00	26,00	34,00	17,00	<0,005	3,33	<0,01

ND: não detectado pelo método EAA/chama; LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

O Pb encontrado nos materiais adsorventes, possivelmente é oriundo de plantas cultivadas em solos que estavam contaminados com este elemento.

Gonçalves Jr. et al., (2011), ao avaliarem o efeito residual da adubação em trigo mediante uso de fertilizantes de origem duvidosa, verificaram que houve contaminação do solo por Pb pelos fertilizantes e, consequente absorção de Pb pelas plantas de trigo.

A caracterização por infravermelho (IV) contribui na compreensão do comportamento ou do mecanismo de remoção dos íons metálicos, pois fornece informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), visto que a biossorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na biomassa (DOS SANTOS et al., 2010). Para os materiais adsorventes estudados foram observados as seguintes bandas: 3440, 2920, 1730, 1650, 1420 e 1030 cm⁻¹.

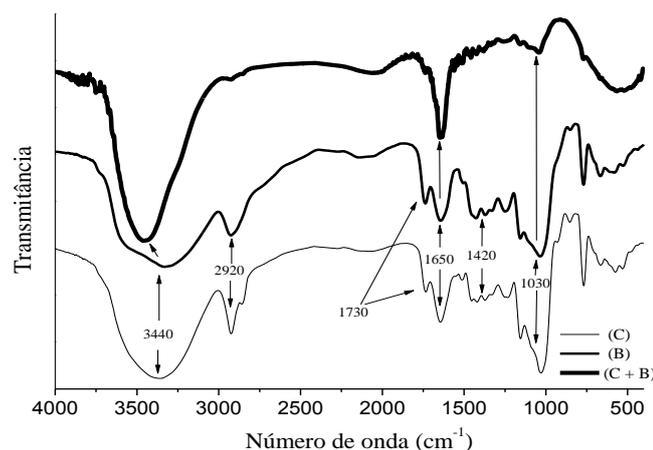


Figura 1. Espectros de infravermelho para casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B).

Conforme a Figura 1 pode-se observar a presença de uma banda larga e forte em 3440 a 3330 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A banda em 2920 cm^{-1} pode ser atribuída a um alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007).

Segundo Horn et al. (2011), as bandas compreendidas em 1730 são um indicativo da presença do amido, ou ainda, segundo Pastore et al. (2004) podem ser atribuídas aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona presentes nas ligninas e na holocelulose.

As bandas em 1420 a 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos (HAN et al., 2010). As bandas observadas em 1030 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O, também sugerindo a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual segundo Guo et al. (2008), possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção.

Desta forma segundo Sharma et al. (2006) e Pehlivan (2009), a adsorção de metais por resíduos vegetais, materiais naturais e resíduos agronidustrais pode ser atribuída à presença de alguns grupos funcionais como a lignina, álcoois, grupos carboxílicos, proteínas e carboidratos, os quais, contribuem para a adsorção de íons metálicos.

De acordo com Pehlivan et al. (2009), as cascas de origem vegetal são basicamente constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. As Figuras 2, 3 e 4 ilustram as micrografias dos adsorventes em ampliações de até 20.000 vezes.

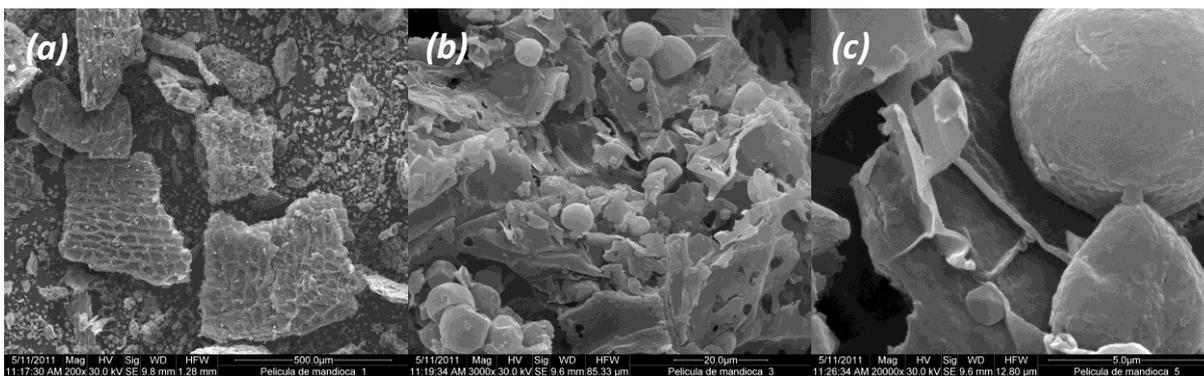


Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente casca de raízes de mandioca em ampliação de 200 (a), 3.000 (b) e 20.000 (c) vezes.

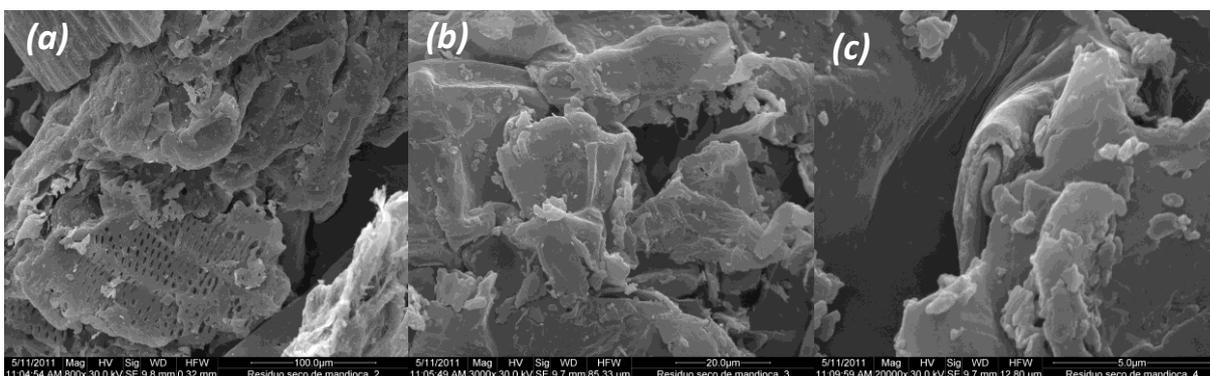


Figura 3. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente bagaço de raízes de mandioca em ampliação de 200 (a), 3.000 (b) e 20.000 (c) vezes.

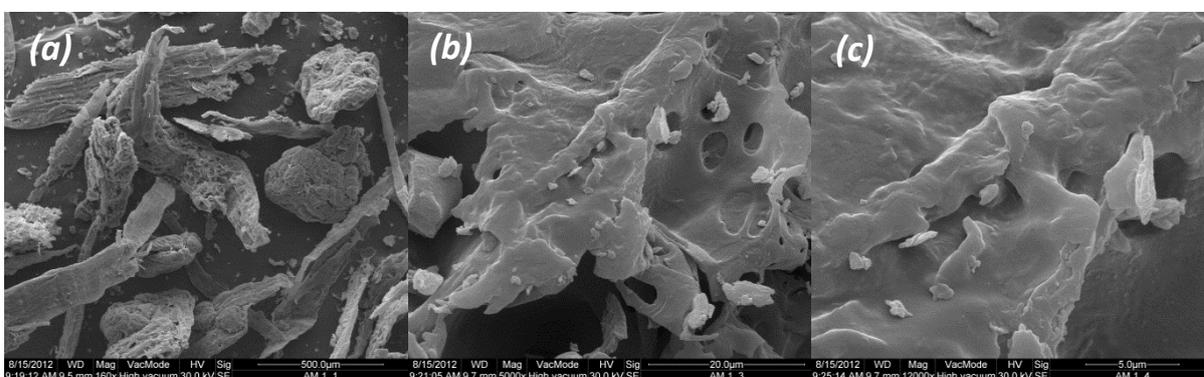


Figura 4. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente casca + bagaço de raízes de mandioca em ampliação de 160 (a), 5.000 (b) e 12.000 (c) vezes.

Como pode ser observado nas Figuras 2, 3 e 4, a superfície dos adsorventes é dotada de aspecto fibroso, esponjoso, com estrutura irregular e heterogênea. Muitas dessas lacunas e porosidades podem ser evidenciadas, demonstrando que o material apresenta características tais que possibilitam concluir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção.

O pH_{PCZ} , segundo Mimura et al. (2010), é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. Em soluções com pH abaixo do pH_{PCZ} , os adsorventes possuem

predominância de carga superficial positiva e em pH acima do pH_{PCZ} , a carga superficial líquida será negativa, favorecendo a adsorção de cátions.

Os resultados obtidos no estudo de pH_{PCZ} (Figura 5) indicam que o pH correspondente ao ponto de equivalência entre cargas positivas e negativas para o adsorvente casca é 6,00, para o material bagaço é 6,17 e para o adsorvente casca + bagaço é de 6,24. Desta maneira, a adsorção de cátions, neste caso os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , deve ser favorecida por valores de pH superiores a estes (TAGLIAFERRO et al., 2011).

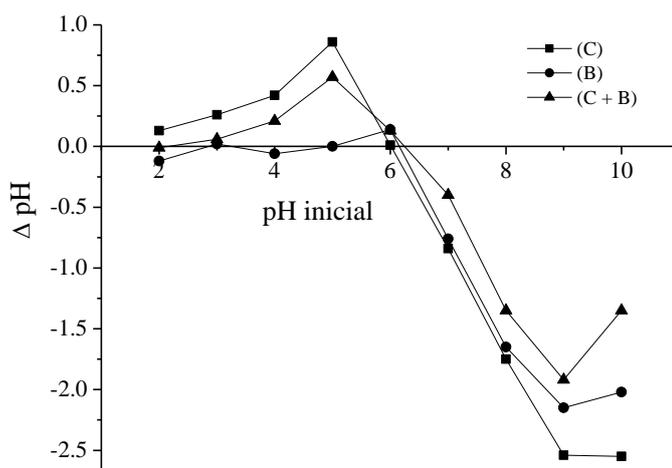


Figura 5. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os adsorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B).

3.2 Dependência do pH da solução e da massa do adsorvente

O pH é um dos parâmetros de maior importância no processo de adsorção, pois este interfere na interface sólido-solução, influenciando nas cargas dos sítios ativos da biomassa e também no comportamento adsorbatos (GAO e WANG, 2007; FÁVERE et al., 2010).

Segundo Hossain et al. (2012), o pH controla propriedades da superfície dos adsorventes, grupos funcionais e estado iônico das espécies metálicas; afetando em muito a adsorção de íons metálicos (SARI et al., 2007; PEHLIVAN et al., 2009).

Isto ocorre, pois em pH ácido os íons H^+ competem fortemente entre eles e com os metais em solução pelos sítios ativos no adsorvente (SARI et al., 2007), e em pH básico os sítios de ligação podem não ser ativados em função do pH (DEMIRBAS, 2009), ou pode ocorrer precipitação destes metais, não ocorrendo contato entre adsorvente/adsorvato.

Segundo Mimura et al. (2010), a adsorção de espécies metálicas na forma positiva será favorecida no pH em que espécies negativas predominem na superfície adsorvente. Porém, de acordo com os resultados obtidos nos estudos de massa e pH (Figura 6), nota-se

que a remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foi pouco influenciada na faixa de pH (4,0 a 6,0), com pequena superioridade do pH 5,0, principalmente com relação ao íon Pb^{2+} (Figura 6b)

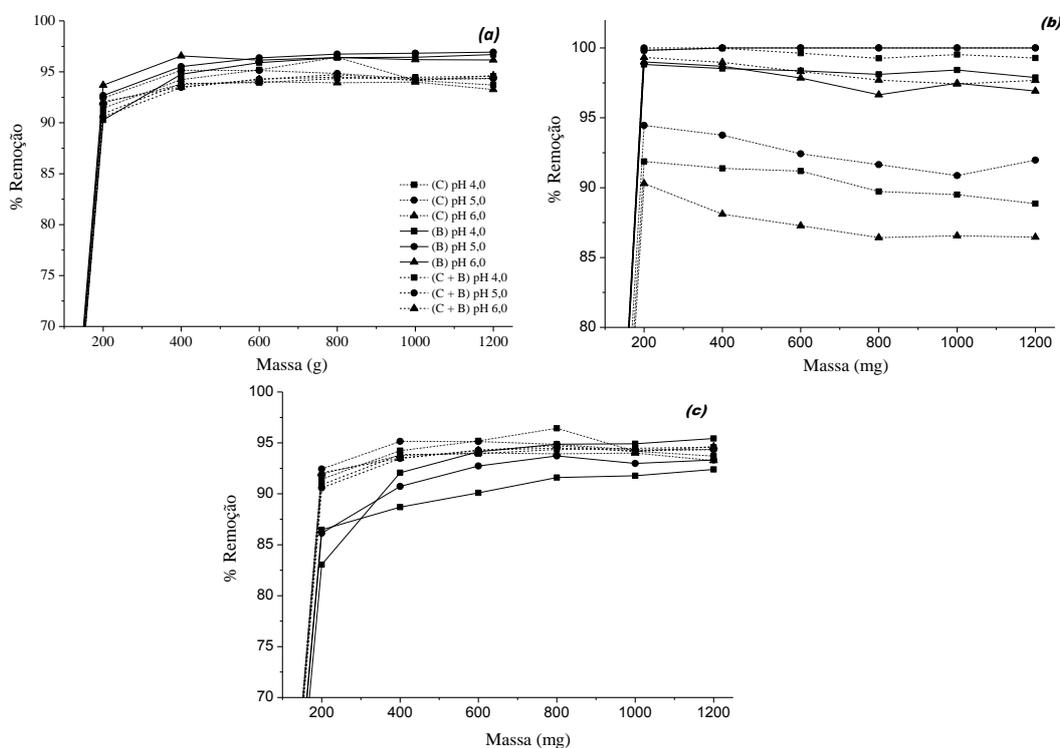


Figura 6. Efeito da massa adsorvente e do pH da solução na % de remoção de Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b) e Cr^{3+} (c) para os adsorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B).

Conforme observado na Figura 6, massas adsorventes superiores a 400 mg não resultam em maior remoção de íons, sendo assim, para os testes posteriores foram utilizados 400 mg de material com as soluções fortificadas aferidas em pH 5,5.

O pH da solução contaminante 5,5 foi assim escolhido pois, apesar de as melhores remoções foram encontradas em pH 5,0, os valores de pH_{PCZ} foram próximos de 6,0, e sendo assim, buscou-se trabalhar em uma faixa de pH que não fosse muito distante do pH_{PCZ} .

Conforme ilustram as Figuras 11, 12 e 13 (Capítulo I), em faixas de pH mais elevadas ocorre formação de compostos insolúveis, que não podem ser adsorvidos no processo estudado.

Também é possível notar na Figura 6, que em baixas concentrações (10 mg L^{-1}) os materiais casca, bagaço e casca + bagaço foram capazes de remover quase totalmente os teores de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} das soluções contaminadas. Pode-se observar que na faixa de pH estudada a remoção atingiu valores superiores a 90% em todos os materiais, destacando-se o adsorvente constituído de casca + bagaço, que removeu quase totalmente os metais contidos em solução. Sendo o valor de 8 g de adsorvente por litro de contaminante a proporção ideal.

Muitos materiais igualmente de origem vegetal tem sua remoção de metais influenciada pelo pH da solução contaminante, como verificado em mesocarpo e endocarpo de macadâmia (VILAS BOAS et al., 2012), casca de *Pinus elliottii* (GONÇALVES Jr. et al., 2012), casca de arroz (MIMURA et al., 2010), farelo de arroz (MONTANHER et al., 2005), casca de amendoim (RUNPING et al., 2008), entre outros bioadsorventes.

3.3 Influência do tempo de contato entre adsorvente/adsorvato

A influência do tempo de contato entre adsorvente/adsorvato para os materiais adsorventes casca, bagaço e casca + bagaço é ilustrada na Figura 7.

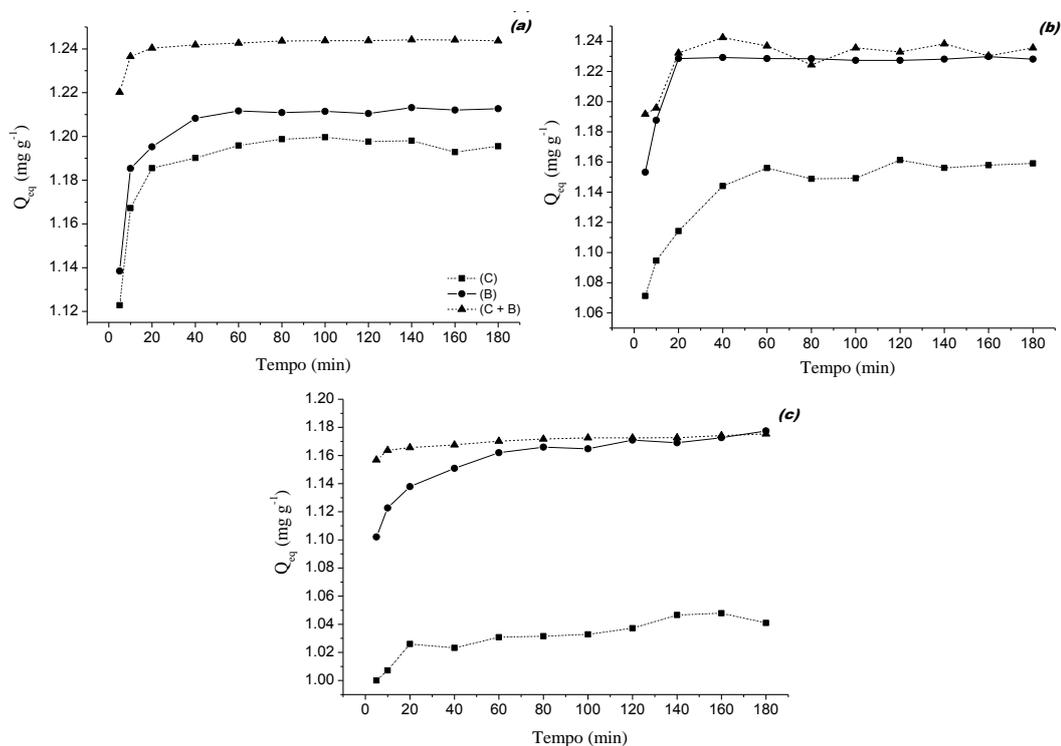


Figura 7. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida ($mg\ g^{-1}$) de Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b) e Cr^{3+} (c) para os adsorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B).

Fica evidente na Figura 7, que independentemente do íon metálico ou material adsorvente estudado ocorre um aumento na adsorção no decorrer do tempo, e que após 60 min de agitação o sistema entra em equilíbrio dinâmico, não ocorrendo maior adsorção em tempos posteriores a 60 min, indicando uma rápida adsorção.

Também se observa que o material ‘C+B’ apresenta-se com adsorção superior para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , demonstrando que mesmo em baixas concentrações a mistura dos dois materiais (casca + bagaço) produz resultados superiores do que atuando separadamente.

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

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ sobre casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B) para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e Elovich

	(C)	(B)	(C + B)	(C)	(B)	(C + B)	(C)	(B)	(C + B)
Pseudoprimeira									
	-----Cd-----			-----Pb-----			-----Cr-----		
K_1 (min ⁻¹)	-0,014	-0,022	-0,025	-0,018	-0,013	-0,009	-0,014	-0,016	-0,015
Q_{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	0,019	0,024	0,008	0,056	0,008	0,025	0,042	0,057	0,014
R^2	0,345	0,345	0,735	0,814	0,122	0,354	0,599	0,918	0,929
Pseudossegunda									
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,357	3,174	10,572	1,322	4,543	6,436	1,482	1,184	4,556
Q_{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	1,975	1,214	1,244	1,163	1,230	1,235	1,046	1,178	1,175
R^2	0,999	1,000	1,000	0,999	1,000	0,999	0,999	0,999	1,000
Elovich									
A (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	1,12	1,136	1,22	1,040	1,149	1,182	0,982	1,076	1,151
B (g mg ⁻¹)	0,016	0,016	0,005	0,024	0,017	0,011	0,012	0,019	0,004
R^2	0,712	0,740	0,691	0,919	0,652	0,585	0,912	0,976	0,964

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de pseudossegunda ordem; A : constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; B : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R^2 : coeficiente de determinação.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ sobre casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B) para o modelo de difusão intrapartícula

Difusão intrapartícula	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C
	-----Cd-----			-----Pb-----			-----Cr-----		
K_{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,027	0,003	-0,002	0,015	0,0012	-	0,012	0,003	-0,004
(C) C_i (mg g ⁻¹)	1,069	1,172	1,215	1,042	1,142	-	0,972	1,010	1,089
R^2	0,783	0,985	0,505	0,972	0,141	-	0,953	0,735	0,158
K_{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,024	0,007	0,0003	0,033	-0,0002	-0,0004	0,015	0,006	1,142
(B) C_i (mg g ⁻¹)	1,093	1,162	1,208	1,079	1,229	1,222	1,069	1,109	0,0025
R^2	0,606	0,999	0,172	0,995	0,224	0,227	0,931	0,974	0,757
K_{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,009	0,00038	-	0,013	-0,007	0,002	0,004	0,0010	-
(C + B) C_i (mg g ⁻¹)	1,204	1,239	-	1,160	1,287	1,215	1,149	1,161	-
R^2	0,636	0,794	-	0,850	0,856	0,092	0,678	0,943	-

K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

Para a interpretação dos parâmetros nas tabelas 2 e 3, além dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) mostrarem o melhor ajuste, é necessário que os valores de Q_{eq} estejam próximos aos valores experimentais ($Q_{eq} exp.$) (FEBRIANTO et al., 2009), os quais são ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4. Quantidade média de íon metálico adsorvida no equilíbrio (Q_{eq} experimental, para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} sobre os materiais casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B)

	(C)	(B)	(C + B)
	------(mg g ⁻¹)-----		
Cd^{2+}	1,200	1,213	1,244
Pb^{2+}	1,161	1,230	1,242
Cr^{3+}	1,048	1,177	1,175

Comparando os valores obtidos nas Tabelas 2 e 4, o modelo de pseudoprimeira, o qual indica predominância fisissorção, não explica de maneira convincente o fenômeno observado, pois os valores de R^2 são inferiores, sendo ainda os valores de $Q_{eq (calc.)}$ deste modelo bastante inferiores quando comparados aos valores de $Q_{eq (exp.)}$, o que novamente indica que o modelo de pseudoprimeira ordem não explica o fenômeno sortivo observado.

Conforme Farooq et al. (2011), o modelo de pseudoprimeira ordem não se ajusta para a grande maioria dos sistemas de biossorção, o que explica o porque deste modelo não ter mostrado muita aplicação para os estudos cinéticos realizados.

Todavia, os resultados de R^2 e Q_{eq} calculados pelo modelo de pseudossegunda ordem são satisfatórios, explicando de maneira adequada que o processo é de caráter químico para os materiais ‘C’, ‘B’ e ‘C+B’, na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , como observado na Tabela 2 e Figuras 8 (b), 9 (b) e 10 (b), onde são ilustradas as linearizações pelos modelos cinéticos.

O modelo de Elovich não explica o comportamento observado na adsorção Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pelos três adsorventes, conforme Tabela (2), em função dos baixos valores de R^2 (Hossain et al., 2012).

Segundo Tseng et al. (2003), Elovich explica satisfatoriamente a quimissorção de gases em superfícies sólidas sem dessorção de produtos, pois nestes casos as taxas de adsorção decrescem com o tempo em função do aumento da superfície de contato.

Observando as Figuras 8 (d), 9 (d) e 10 (d), relativas ao modelo de difusão intrapartícula aplicado à adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , nota-se a ocorrência da formação de mais do que uma única reta durante o intervalo de tempo de contato entre o adsorvente/adsorvato, indicando um processo multilinear.

Quando observados os valores de R^2 para o modelo de difusão intrapartícula (Tabela 3), verifica-se que mesmo dividindo-se os pontos encontrados em várias retas menores (multilinearidade), buscando encontrar alguma etapa da adsorção que seja conduzida pela difusão intrapartícula, os valores de R^2 da maioria das retas são baixos, indicando que este modelo não explica satisfatoriamente o fenômeno sortivo observado.

Na Tabela 3, observa-se que para os adsorventes casca e bagaço, em relação ao íon Cd^{2+} , na Reta B, com R^2 respectivos de 0,985 e 0,999, satisfatórios, porém, nos dois casos o valor de C_i é diferente de '0', indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante.

O valor de C_i não foi igual a '0' em nenhum dos casos, o que matematicamente faz com que a reta não passe sobre a origem dos eixos, o que segundo Gundogdu et al. (2009) indica que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo.

Caso os valores obtidos para C_i fossem '0', isto indicaria que a reta passa sobre a origem, indicando influência do processo de difusão na adsorção (GUPTA et al, 2011).

Observa-se que a equação de difusão intrapartícula (Equação 6), é uma representação aproximada da cinética de difusão dos poros, sem considerar os impactos possíveis da dimensão dos poros. A literatura pouco relata sobre estes aspectos e apenas alguns trabalhos têm levantado e detalhado estudos do impacto dos processos de difusão dos poros na absorção de íons metálicos, e em particular, os efeitos do tamanho do poro e seu raio na cinética de adsorção (GUPTA et al., 2011).

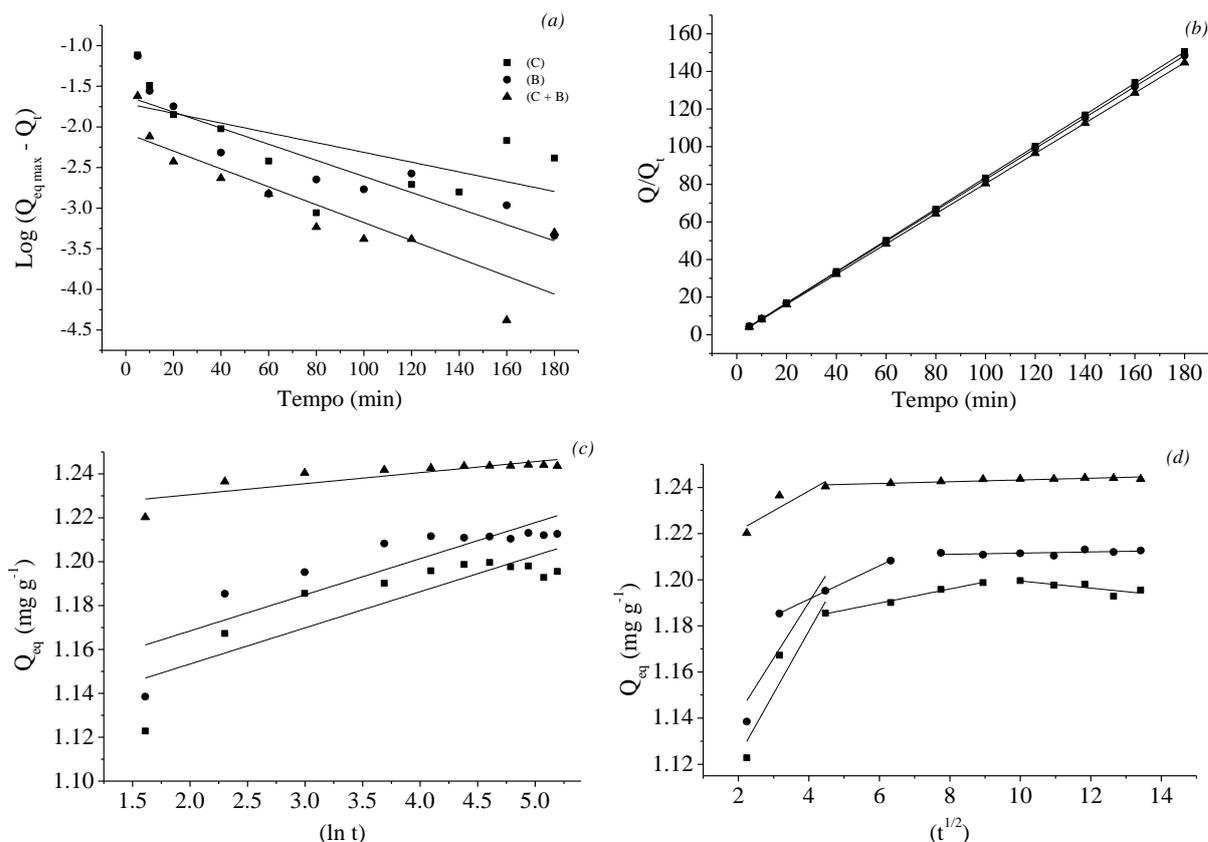


Figura 8. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cd^{2+} pelos adsorventes.

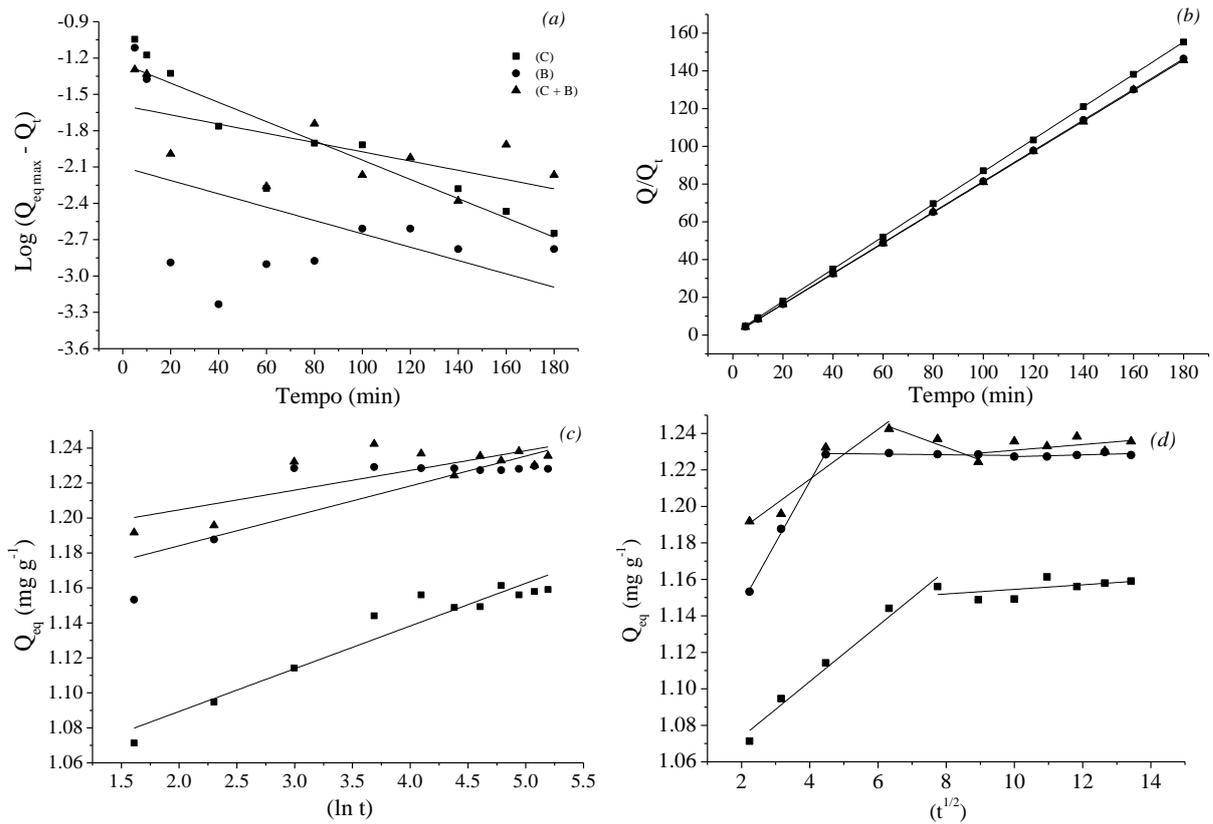


Figura 9. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para adsorção de Pb^{2+} pelos adsorventes.

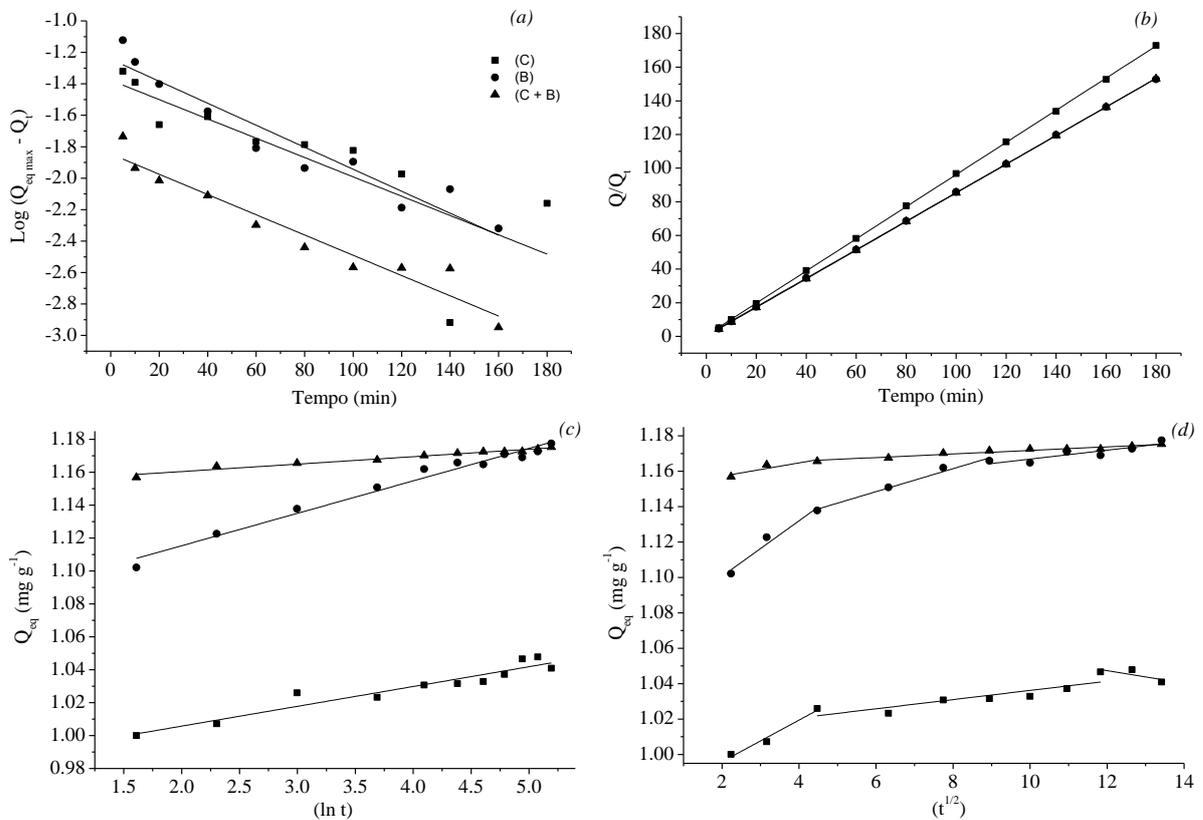


Figura 10. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para adsorção de Cr^{3+} pelos adsorventes.

4 CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos conclui-se que a utilização dos resíduos a base de mandioca se apresentam como potenciais biossorventes viáveis na descontaminação de águas residuárias contaminadas pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Foi possível caracterizar morfologicamente as estruturas dos materiais adsorventes 'C', 'B' e 'B+C' através da microscopia eletrônica de varredura e dos espectros de infravermelho, os quais comprovam que os materiais têm características favoráveis à adsorção de metais, o que foi evidenciado nos testes posteriores para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

De acordo com as condições de estudo, para os adsorventes utilizados, os parâmetros cinéticos ideais para o processo de adsorção são: 400 mg de adsorvente, pH de 5,5 e tempo de contato entre adsorvente/adsorvato de 60 minutos, sendo os materiais estudados pouco influenciados na faixa de pH estudado.

Os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula não explicam satisfatoriamente o fenômeno adsorptivo para os adsorventes estudados.

Pelos resultados obtidos nas condições experimentais, a adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} para os biossorventes a base de resíduos de raízes de mandioca seguem o comportamento descrito pelo modelo matemático de pseudossegunda ordem, que sugere a quimissorção como etapa limitante ao processo sortivo.

5 REFERÊNCIAS

- 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, 2002.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal Chemistry and Environment**, v.7, n.5, p.71-79, 2003.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285-294, 2001.
- ANNADURAI, G., JUANG, R. S., LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science e Technology**, v.47, n.1, p. 185-190, 2002.
- AOAC. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. Maryland: AOAC, 2005. 3000p.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007, 189 p.
- BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.
- CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: fundação Cargill, 2001, cap.1, p.31-35.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.1-9, 2009.
- DEMIRBAS, A. Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v.157 p.220-229, 2008.
- DOS SANTOS, V. C. G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v.216, p.351-359, 2011.
- DOS SANTOS, V. C. G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science e Technology**, v.62, n.2, p.457-465, 2010.
- FAROOQ, U.; KHAN, A. M.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.2, p.400-410, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v.33, n.7, p.1476–1481, 2010.

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

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

GAO, R.; WANG, J. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, n.3, p.398–403, 2007.

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

GONÇALVES Jr. A. C., NACKE H., SCHWANTES D., NAVA I. A., STREY L. Phytoavailability of toxic heavy metals and productivity in wheat cultivated under residual effect of fertilization in soybean culture. **Water Air Soil Pollution** v.220, p.205–211, 2011.

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

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

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, n.1, p.134–142, 2008.

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

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

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

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

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

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

HORN, M. M.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G. Effects of starch gelatinization and oxidation on the rheological behavior of chitosan/starch blends. **Polymer international**, v.60, p.920-923, 2011.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: Experiments and models of adsorption and desorption. **Journal of Water sustainability**, v.2, n.1, p.87-104, 2012.

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

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

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

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. POTAFOS, Piracicaba. 1997, 319p.

MEUNIER, N.; LAROULANDIE, J.; BLAIS, J. F.; TYAGI, R.D. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. **Bioresource Technology**, v.90, n.3, p.255-263, 2003.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{+2} , Al^{+3} , Ni^{+2} e Zn^{+2} . **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

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

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

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

PASCOAL NETO, C.; ROCHA, J.; GIL, A.; CORDEIRO, N. ESCULCAS, A. P.; ROCHA, S.; DELGADILLO, I.; DE JESUS, J. D.; CORREIA, A. J.. ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.4, n.3, p.143–151, 1995.

PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A spectrocolorimetric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**, v.93, n.1, p.37-42, 2004.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; CETIN, S.; BHANGER, M. I. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.1203-1208, 2009.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S., FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., ARIAS-ESTÉVEZ, M., NÚÑEZ-DELGADO, A., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p.622-627, 2010.

PREIRA, S. R. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v.1, n.1, p.20-38, 2004.

RUNPING, H.; HAN, P.; CAI, Z.; ZHAO, Z.; TANG, M. Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p.1035-1041, 2008.

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

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

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v.15, n.3, 2005.

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

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

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

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

VILAS BOAS, N.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES Jr, A. C. G.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.16, n.12, p.1359-1366, 2012.

WAN 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, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 941p.

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

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

CAPÍTULO III – EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MANDIOCA COMO BIOSSORVENTES

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo estudar o uso de resíduos sólidos da indústria de processamento de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) (casca, bagaço e a mistura casca + bagaço), como adsorventes naturais na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} de corpos hídricos contaminados. Em uma primeira etapa, os biossorventes foram caracterizados quimicamente, estruturalmente e morfológicamente. A partir destes resultados preliminares foram obtidas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Além disso, foram avaliados o efeito da temperatura e a capacidade de dessorção dos biossorventes. Conforme as micrografias dos biossorventes foram observadas superfícies com características favoráveis à adsorção, e por meio dos espectros de infravermelho foram identificados possíveis compostos estruturais, como lignina, celulose e hemicelulose. O pH_{PCZ} determinado foi de 6,00; 6,17 e 6,24 para os adsorventes casca, bagaço e casca + bagaço, respectivamente. Os adsorventes a base de mandioca comprovaram ser eficientes na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , sendo o modelo de D-R o que mais se ajustou aos casos estudados, indicando predominância de adsorção química. O processo adsorptivo é de caráter endotérmico, ou seja, influenciado pelo aumento da temperatura. Os materiais a base de mandioca apresentaram boa dessorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , sendo apenas o íon Cr^{3+} o que apresentou porcentagens de dessorção muito baixas. Pelos resultados obtidos conclui-se que a utilização de biossorventes de mandioca se apresenta viável na descontaminação de águas poluídas pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Deste modo, verifica-se que esta prática complementa as etapas finais da cadeia produtiva da mandioca, dando um novo destino aos resíduos sólidos a esta atividade.

Palavras-chave: Contaminação de águas, toxicidade, biossorvente, isotermas.

ABSTRACT

The present work had the objective of study the use of the solid wastes from the cassava root processing industry, (*Manihot esculenta* Crantz) (peel, bagasse and the mix peel + bagasse), as natural adsorbents in the removal of the metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} from contaminated hydric bodies. For that, in erlenmeyers flasks of 125 mL were added 400 mg of the biosorbent materials in 50 mL of monoelementar solution fortified by the metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} in different concentrations. The erlenmeyers were agitated during 60 min at 200 rpm at constant temperature of 25 °C. After the shaking, aliquots of 10 mL were withdrawal for determination of metal ion concentration by FAAS. By the obtained results, were obtained the isotherms of adsorption, which were linearized by the mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. Besides, were also evaluated the effect of temperature in the adsorption of the metallic ions and the biosorbents desorption capacity. The cassava adsorbents have proved to be efficient in the adsorption of the metallic ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} , being the adsorption process of endothermic character, i. e., influenced by the increase of temperature. The cassava materials presented good desorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} , being only the metal Cr^{3+} the one who presented very low desorption rates, including for activated carbon, indicating that this metal is strongly ligated to the adsorbents. By the obtained results it can be concluded that the use of the wastes peel, bagasse and peel bagasse of cassava present themselves as potential and viable biosorbents for the decontamination of hydric bodies polluted by the metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} . It can be verified that this practice complements the final steps of the productive chain of cassava, bringing a new destiny for the solid wastes of the cassava agroindustrial activity.

Key-words: Water contamination; toxicity, biosorbent, isotherms.

1 INTRODUÇÃO

A mandioca, *Manihot esculenta* Crantz, é uma planta perene, arbustiva, pertencente à família das Euforbiáceas. Originária do continente sul-americano, provavelmente do Brasil, a mandioca já era cultivada pelos índios, por ocasião da descoberta do país (FRAIFE FILHO e BAHIA, 2012).

Embora seja uma espécie perene, as raízes de reserva podem ser colhidas de 6 a 24 meses, dependendo da variedade e das condições de cultivo (ALVES, 2006).

A raiz apresenta uma película externa finíssima, que se destaca com facilidade e que pode apresentar diversas cores, dependendo da variedade. Essa estrutura corresponde ao súber e a algumas células do feloderma, que são produtos do felogênio, meristema secundário situado no córtex. Abaixo dessa película encontra-se a zona cortical muito reduzida que, juntamente como floema e seus componentes (vasos crivosos, células anexas, esclereides, parênquima e fibras) (CARVALHO e FUKUDA, 2006).

Dos resíduos produzidos pela industrialização das raízes de mandioca, a casca de mandioca e o material fibroso oriundo da extração do amido (bagaço) não possuem muitos destinos, sendo o principal fim a alimentação animal (MENEZES et al., 2004).

Em função dos sérios problemas de poluição química ao qual o meio ambiente atualmente está exposto, dentre os principais, a poluição hídrica por íons metálicos pesados (LI e BAI, 2005), é de grande importância buscar por tecnologias que venham a remediar estas concentrações tóxicas destes metais dos mananciais hídricos, pois estes causam sérios riscos aos seres humanos, animais e meio ambiente (AGUIAR et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2001).

Uma das alternativas de remediação de recursos naturais contaminados é o processo de adsorção, que regula a mobilidade e a biodisponibilidade dos poluentes em solução, podendo ser moléculas presentes em um fluido, líquido ou gasoso os quais podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (ARAÚJO et al., 2002).

A remoção de íons metálicos pesados de efluentes contaminados pode ser realizada com a utilização de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo esta uma opção bastante interessante, principalmente em função da grande disponibilidade dos materiais e por não se tratarem de materiais caros (KUMAR et al., 2000).

O processamento industrial da mandioca gera quantidades significativas de resíduos que causam sérios problemas ambientais, sendo que muitas vezes não é dado o correto tratamento a esses resíduos (CEREDA, 2001).

Diversos autores vêm pesquisando bioissorventes alternativos para remoção de íons metálicos pesados de soluções contaminadas, como por exemplo: cascas de banana e laranja (ANNADURAI et al., 2002), casca de cacau (MEUNIER et al., 2003); casca de arroz (MONTANHER et al., 2005); massa seca de *Eichhornia crassipes* (GONÇALVES Jr. et al., 2009); conchas de mexilhão (PEÑA-RODRÍGUEZ et al., 2010), bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e modificado (DOS SANTOS et al., 2011), porém, ainda não existem trabalhos que tenham estudado a capacidade adsorptiva da fração sólida dos resíduos da industrialização da mandioca (casca e bagaço) no âmbito da sua utilização como bioissorventes de corpos hídricos contaminados com íons metálicos.

A adsorção de íons metálicos é mais promissora quando se utilizam adsorventes naturais como, por exemplo, rejeitos da indústria e da agricultura. Tais adsorventes constituem-se em uma alternativa promissora para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (DEMIRBAS, 2008).

Algumas das vantagens do uso de resíduos agroindustriais para o tratamento de águas residuárias incluem: simplicidade operacional, baixo processamento, boa capacidade de adsorção, adsorção seletiva de íons de metais pesados, baixo custo, alta disponibilidade e fácil regeneração (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

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

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os materiais casca, bagaço e a mistura dos resíduos casca + bagaço como adsorventes naturais, mediante o estudo de equilíbrio e termodinâmica de adsorção dos íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) em soluções fortificadas utilizando resíduos da indústria da mandioca, buscando simular corpos hídricos contaminados com estes íons metálicos

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção, preparo e caracterização dos materiais

Os materiais adsorventes (casca, bagaço e casca + bagaço,) foram obtidos em fecularia localizada no município de Toledo - Paraná. O material foi seco em estufa a 60 °C durante 48 h, triturado em moinho e passado por peneiras de 14 a 60 mesh, recolhendo-se a porção resultante.

Não foi realizado nenhum tratamento que modificasse quimicamente os materiais adsorventes, sendo estes apenas moídos e peneirados para padronização do tamanho de partículas.

Foi realizada a caracterização química dos biossorventes, por meio de digestão nitroperclórica dos materiais adsorventes (AOAC, 2005), para posterior determinação das concentrações dos metais potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) por espectrometria de absorção atômica - modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999).

Para avaliação dos grupos funcionais possíveis responsáveis pela ligação com os metais poluentes (Cd, Pb e Cr) foi realizada a caracterização dos espectros em Infravermelho dos adsorventes, utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR-8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

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

Também foi determinado o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, que se refere ao pH no qual a resultante das cargas superficiais do adsorvente é nula. Para tal foram adicionados 50 mg dos adsorventes em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) 0,5 mol L^{-1} em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos em concentração de 0,1 mol L^{-1} . Após 24 h de agitação (200 rpm), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em

função do pH final, sendo que, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao pH_{PCZ} (MIMURA et al., 2010).

2.2 Preparo das soluções contaminadas

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos pesados Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram preparadas a partir de sais de nitrato de cádmio ($CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$ P.A. $\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich), nitrato de chumbo (PbN_2O_6 P.A. $\geq 99\%$) e nitrato de cromo ($CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$ P.A. $\geq 99\%$).

2.3 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca, foram realizados testes onde as condições do sistema foram baseadas nas condições ideais encontradas nos testes anteriores de pH da solução, massa de adsorvente e tempo de contato (Capítulo II).

Assim, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL das soluções monoelementares fortificadas com os metais em concentrações variando de 5 a 200 $mg L^{-1}$. As soluções foram ajustadas e tamponadas em condições de pH 5,5 e 60 min para Cd, Pb e Cr, utilizando-se para isso soluções de NaOH e HCl a 0,1 $mol L^{-1}$. Juntamente nos erlenmeyers foram adicionados 400 mg dos adsorventes, sendo realizado em triplicata.

O sistema foi mantido à temperatura constante de 25 °C e agitado a 200 rpm durante 60 min. Após a agitação em banho-maria termostaticado (Dubnoff), alíquotas foram retiradas filtradas para determinação da concentração do íon metálico em solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (FAAS) (WELZ e SPERLING, 1999), modelo GBC 932 AA (Victória, Austrália) com lâmpada de deutério para correção de fundo.

A Porcentagem de remoção dos metais (Equação 1) foi calculada a partir dos resultados obtidos para a concentração no equilíbrio.

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

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

A quantidade adsorvida no equilíbrio para os íons metálicos foi calculada por meio da Equação 2:

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

no qual, Q_{eq} é a quantidade de íons metálicos adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do íon em solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração final do íon em solução (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

A partir dos resultados obtidos foram ajustadas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). O modelo matemático de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expresso em sua forma linear pela Equação 3 (NJOKU et al., 2011):

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

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

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 4:

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

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

O modelo matemático de Freundlich (Equação 5) (FREUNDLICH, 1906) descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

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

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

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 6) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU et al., 2011). Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 8) (FAROOQ et al. 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

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

no qual, Q_{eq} é a quantidade de íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção (E) ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o Potencial de Polanyi (Equação 7).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (7)$$

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

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

2.4 Dessorção

Para o processo de dessorção, os adsorventes utilizados para a construção das isotermas de adsorção foram separados da solução aquosa por meio de filtração, em seguida

lavados em água ultrapura e secos em estufa a 60 ± 2 °C durante 24 h. A massa de adsorvente obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo agitada a 200 rpm durante 60 min para Cd, Pb e Cr, respectivamente, a 25°C. Este processo foi realizado em triplicata. A concentração final dos metais desorvidos em solução foi determinada por FAAS e calculada por meio da Equação 9:

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

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

2.5 Estudos comparativos entre o bioadsorvente e o carvão ativado

A fim de comparar os resultados obtidos entre os adsorventes a base de mandioca e um adsorvente comercial, utilizou-se o carvão ativado P.A. (Synth) em pó, o qual é amplamente utilizado na remoção de poluentes em matrizes aquosas (OLIVEIRA et al., 2008). Assim, as mesmas condições utilizadas na construção das isotermas e testes de desorção para os adsorventes naturais a base de mandioca foram empregadas para o carvão ativado. Estes estudos foram realizados em triplicata.

2.6 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada em cinco condições: 25, 35, 45, 55 e 65 °C. Para isso utilizou-se 50 mL de solução monoelementares contendo os metais em condição de pH 5,5 para Cd, Pb e Cr, em concentração de 50, 100 e 50 mg L^{-1} , respectivamente para Cd, Pb e Cr. A solução foi adicionada em erlenmeyers de 125 mL juntamente com 400 mg do material adsorvente, sob agitação a 200 rpm durante 60 min para cada íon metálico nas temperaturas supracitadas. Após este período, realizou-se a determinação da concentração dos metais em equilíbrio na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999). Estes estudos foram realizados em triplicata.

A partir dos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo. Para isso foram calculadas a energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 10), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) (Equação 11) (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

no qual, K_d é a relação Q_{eq}/C_{eq} , R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção (Kelvin), sendo os valores de ΔH e ΔS obtidos a partir da relação de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos adsorventes

Foram encontradas concentrações de Pb nos materiais adsorventes (Tabela 1), o que é um indicativo da presença de concentrações deste metal pesado no solo onde as plantas de mandioca foram cultivadas.

Tabela 1. Características químicas dos materiais adsorventes.

ADSORVENTE	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg ⁻¹ -----			-----mg kg ⁻¹ -----						
Casca	24,10	35,03	6,83	14,33	35,67	123,33	32,00	<0,005	11,00	<0,01
Bagaço	5,77	23,23	4,58	5,67	24,50	27,67	18,67	<0,005	14,67	<0,01
Casca + Bagaço	7,77	22,58	5,12	6,00	26,00	34,00	17,00	<0,005	3,33	<0,01

ND: não detectado pelo método EAA/chama; LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

O Pb encontrado nos biossorventes é possivelmente oriundo de plantas cultivadas em solos contaminados com este metal pesado.

Gonçalves Jr. et al., (2011), ao avaliarem o efeito residual da adubação em trigo mediante uso de fertilizantes de origem duvidosa, verificaram que houve contaminação do solo por Pb pelos fertilizantes e, conseqüente absorção de Pb pelas plantas de trigo.

A caracterização por infravermelho (IV) contribui na compreensão do comportamento ou do mecanismo de adsorção do íon metálico na superfície do sólido, pois fornece informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), visto que a biossorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais

presentes na biomassa (DOS SANTOS et al., 2011). Para os materiais adsorventes estudados foram observadas as seguintes bandas: 3440, 2920, 1730, 1650, 1420 e 1030 cm^{-1} .

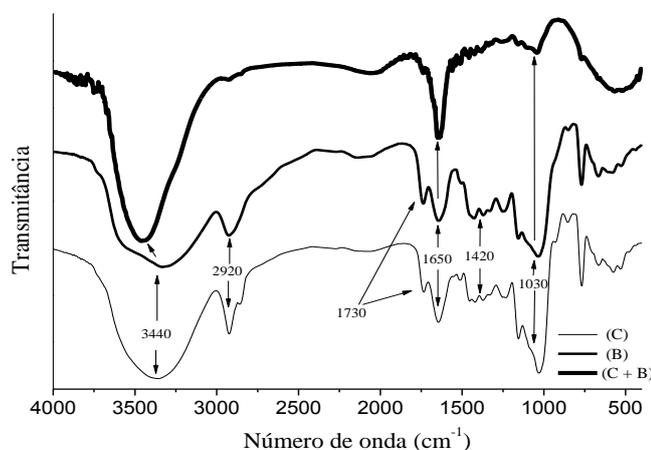


Figura 1. Espectros de infravermelho para casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B).

Conforme a Figura 1 pode-se observar a presença de uma banda larga e forte em 3440 a 3330 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A banda em 2920 cm^{-1} pode ser atribuída a um alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007).

Segundo Horn et al. (2011), as bandas compreendidas em 1730 são um indicativo da presença do amido, ou ainda, segundo Pastore et al. (2004) podem ser atribuídas aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona presentes nas ligninas e na holocelulose.

As bandas situadas 1420 a 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos (HAN et al., 2010). As bandas observadas em 1030 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O, também sugerindo a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual segundo Guo et al. (2008), possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção.

Desta forma segundo Sharma et al. (2006) e Pehlivan (2009), a adsorção de metais por resíduos vegetais, materiais naturais e resíduos agronidustrais pode ser atribuída à presença de alguns grupos funcionais como a lignina, álcoois, grupos carboxílicos, proteínas e carboidratos, os quais, contribuem para a adsorção de íons metálicos.

De acordo com Pehlivan et al. (2009), as cascas de origem vegetal são basicamente constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. As Figuras 2, 3 e 4 ilustram as micrografias dos adsorventes em ampliações de até 20.000 vezes.

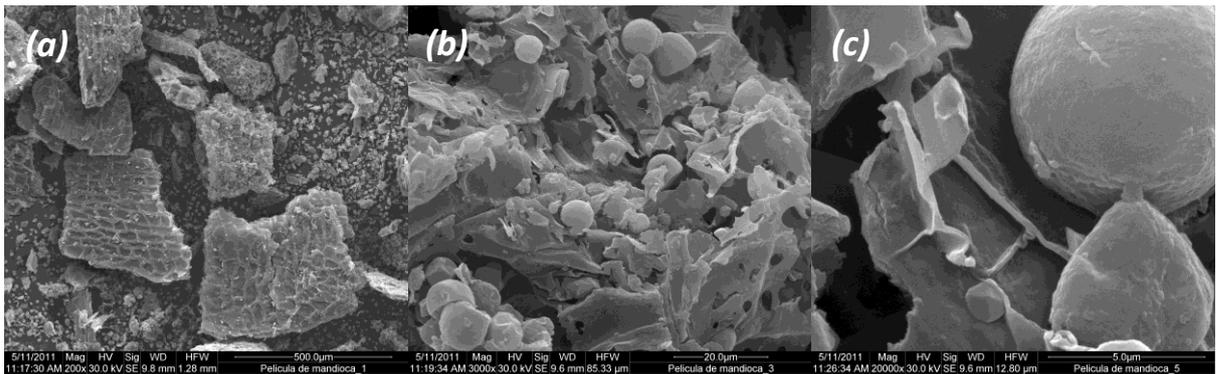


Figura 2. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente casca de raízes de mandioca em ampliação de 200 (a), 3.000 (b) e 20.000 (c) vezes.

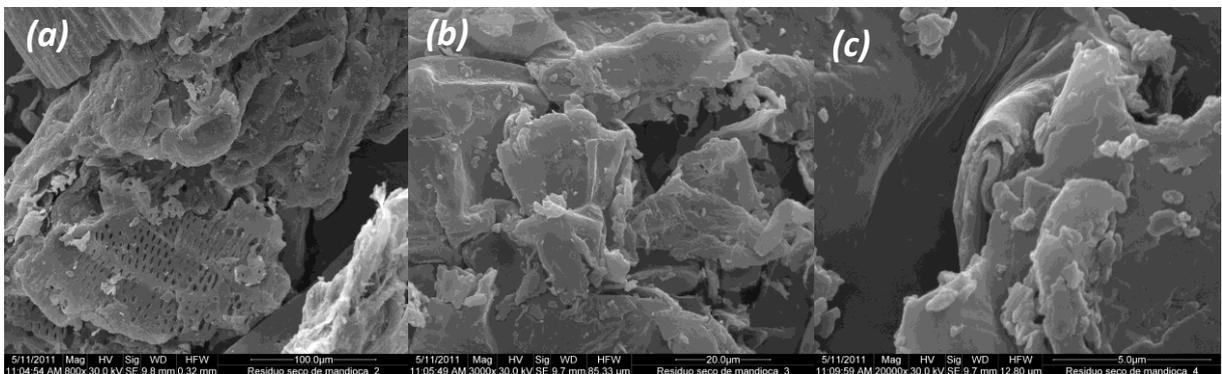


Figura 3. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente bagaço de raízes de mandioca em ampliação de 200 (a), 3.000 (b) e 20.000 (c) vezes.

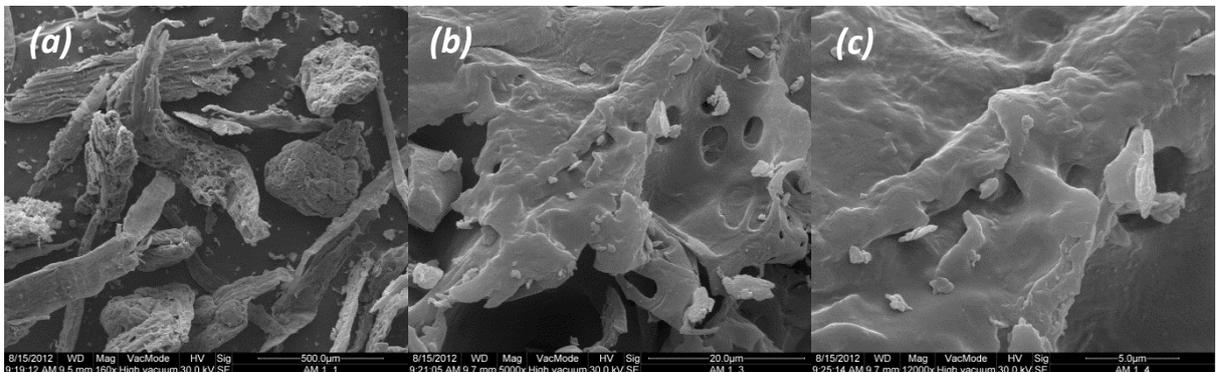


Figura 4. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente casca + bagaço de raízes de mandioca em ampliação de 160 (a), 5.000 (b) e 12.000 (c) vezes.

Como pode ser observado nas Figuras 2, 3 e 4, a superfície dos adsorventes é dotada de aspecto fibroso, esponjoso, com estrutura irregular e heterogênea. Muitas dessas lacunas e porosidades podem ser evidenciadas, demonstrando que o material apresenta características tais que possibilitam concluir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção.

O pH_{PCZ} , segundo Mimura et al. (2010), é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. Sendo que em soluções com pH abaixo do pH_{PCZ} , os

adsorventes possuem predominância de carga superficial positiva e em pH acima do pH_{PCZ} , a carga superficial líquida será negativa, favorecendo a adsorção de cátions.

Os resultados obtidos no estudo de pH_{PCZ} (Figura 5) para os adsorventes a base de mandioca indicaram que para os três adsorventes estudados, o valor é de 6,0 para o material casca e 6,10 para os materiais bagaço e casca + bagaço. Desta maneira, a adsorção de cátions, neste caso íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , deve ser favorecida por valores de pH mais altos que o 6,0 e 6,10 (TAGLIAFERRO et al., 2011).

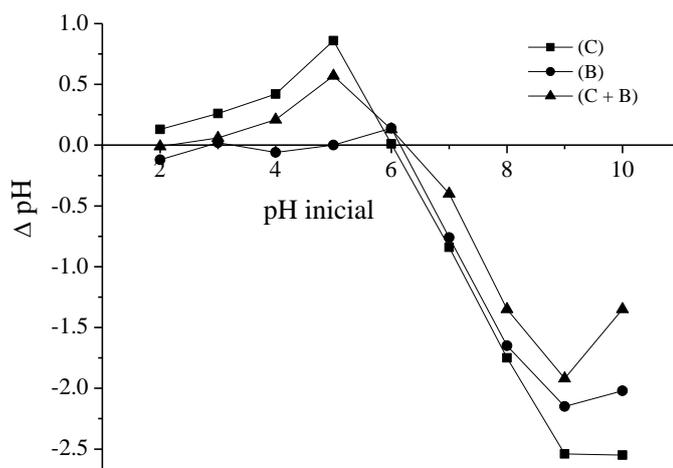


Figura 5. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os adsorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B).

3.2 Influência das concentrações iniciais de Cd , Pb e Cr

Como ilustra a Tabela 2, de maneira geral os materiais adsorventes a base de mandioca apresentam eficiência próxima a do carvão ativado, principalmente no que diz respeito à adsorção de Pb^{2+} . Vale salientar que o carvão ativado é resultado de modificações físico-químicas abruptas, que resultam em um alto custo de produção do mesmo, enquanto que os adsorventes naturais são de baixo custo e alta disponibilidade.

Tabela 2. Quantidade adsorvida (Q_{eq}) de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pelos adsorventes casca (C), bagaço (B), casca + bagaço (C + B) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C_0), $n = 3$.

		C_0 (mg L ⁻¹)									
		5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
		Q_{eq} (mg g ⁻¹)									
Cd	C	0.60 ± 0.01	2.42 ± 0.04	4.83 ± 0.02	6.86 ± 0.16	8.68 ± 0.38	10.10 ± 0.49	11.56 ± 0.53	12.92 ± 0.35	14.16 ± 0.48	16.46 ± 0.45
	B	0.60 ± 0.01	2.41 ± 0.00	4.66 ± 0.04	6.59 ± 0.08	8.28 ± 0.07	9.69 ± 0.27	11.18 ± 0.49	12.17 ± 0.56	12.68 ± 0.48	14.48 ± 0.31
	CB	0.62 ± 0.00	2.48 ± 0.00	4.89 ± 0.04	6.97 ± 0.03	8.86 ± 0.12	10.35 ± 0.10	11.62 ± 0.13	13.09 ± 0.40	14.04 ± 0.54	15.48 ± 0.15
	CA	0.60 ± 0.00	2.45 ± 0.01	4.92 ± 0.01	7.38 ± 0.02	9.79 ± 0.03	12.20 ± 0.02	14.50 ± 0.07	16.60 ± 0.10	18.36 ± 0.12	21.06 ± 0.11
Pb	C	0.59 ± 0.01	2.41 ± 0.01	4.87 ± 0.01	7.34 ± 0.02	9.72 ± 0.01	12.01 ± 0.06	14.33 ± 0.03	16.60 ± 0.05	18.86 ± 0.18	23.17 ± 0.07
	B	0.60 ± 0.00	2.46 ± 0.01	4.93 ± 0.01	7.40 ± 0.01	9.83 ± 0.02	12.24 ± 0.03	14.61 ± 0.04	16.81 ± 0.10	19.10 ± 0.10	23.35 ± 0.090
	CB	0.61 ± 0.01	2.47 ± 0.01	4.97 ± 0.01	7.43 ± 0.01	9.90 ± 0.02	12.33 ± 0.05	14.71 ± 0.09	16.97 ± 0.05	19.23 ± 0.08	23.68 ± 0.15
	CA	----- < 0,01 mg L ⁻¹ -----									
Cr	C	0.38 ± 0.04	1.95 ± 0.07	4.03 ± 0.12	5.78 ± 0.17	7.50 ± 0.32	9.25 ± 0.31	11.28 ± 0.03	12.48 ± 0.12	13.70 ± 0.40	12.86 ± 0.22
	B	0.54 ± 0.02	2.19 ± 0.04	4.03 ± 0.10	5.36 ± 0.05	7.09 ± 0.09	8.66 ± 0.12	9.93 ± 0.22	10.73 ± 0.01	10.77 ± 0.14	11.52 ± 0.13
	CB	0.54 ± 0.01	2.20 ± 0.02	4.33 ± 0.04	6.04 ± 0.10	7.80 ± 0.10	9.49 ± 0.11	10.37 ± 0.42	11.02 ± 0.14	11.60 ± 0.29	11.52 ± 0.11
	CA	0.61 ± 0.01	2.47 ± 0.01	4.91 ± 0.01	7.29 ± 0.03	9.31 ± 0.06	11.10 ± 0.05	12.04 ± 0.27	12.16 ± 0.52	13.18 ± 0.59	13.49 ± 1.06

LQ Cd = 0,005 mg L⁻¹; LQ Pb = 0,01 mg L⁻¹; LQ Cr = 0,01 mg L⁻¹.

Com relação ao metal Cd^{2+} , observa-se que a eficiência de remoção dos bioissorventes decresce rapidamente com o aumento da ' C_0 ', enquanto que o adsorvente 'CA' mantém sua capacidade de adsorção mesmo em ' C_0 ' altas.

Os adsorventes a base de mandioca (C, B, C+B) apresentaram altos valores de Q_{eq} para o íon metálico Pb^{2+} (Tabela 2), equiparando-se com o adsorvente 'CA', o qual removeu Pb^{2+} até teores inferiores ao limite de quantificação ($LQ = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$) do método utilizado (EAA/Chama).

Neste sentido, observa-se na Tabela 2, que os adsorventes naturais apresentaram as maiores valores de Q_{eq} para o metal Pb^{2+} , sendo as remoções deste metal pelo uso dos bioissorventes com eficiência comparável as de 'CA'.

Observa-se na Tabela 2, que para o íon Cr^{3+} , para soluções contaminadas em até 160 mg L^{-1} o 'CA' é superior aos bioissorventes, porém em concentrações mais elevadas os adsorventes naturais apresentaram a mesma eficiência na adsorção de Cr^{3+} que o carvão ativado.

3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente relacionada à concentração da solução em equilíbrio dinâmico (WITEK-KROWIAK et al., 2011), sendo estas informações importantes para a interpretação dos dados obtidos no processo de bioissorção.

São ilustradas as isotermas de adsorção obtidas pelos materiais casca (C), bagaço (B), casca + bagaço (C + B) e carvão ativado (CA), para os íons metálicos Cd^{2+} (Figura 6a), Pb^{2+} (Figura 6b) e Cr^{3+} (Figura 6c).

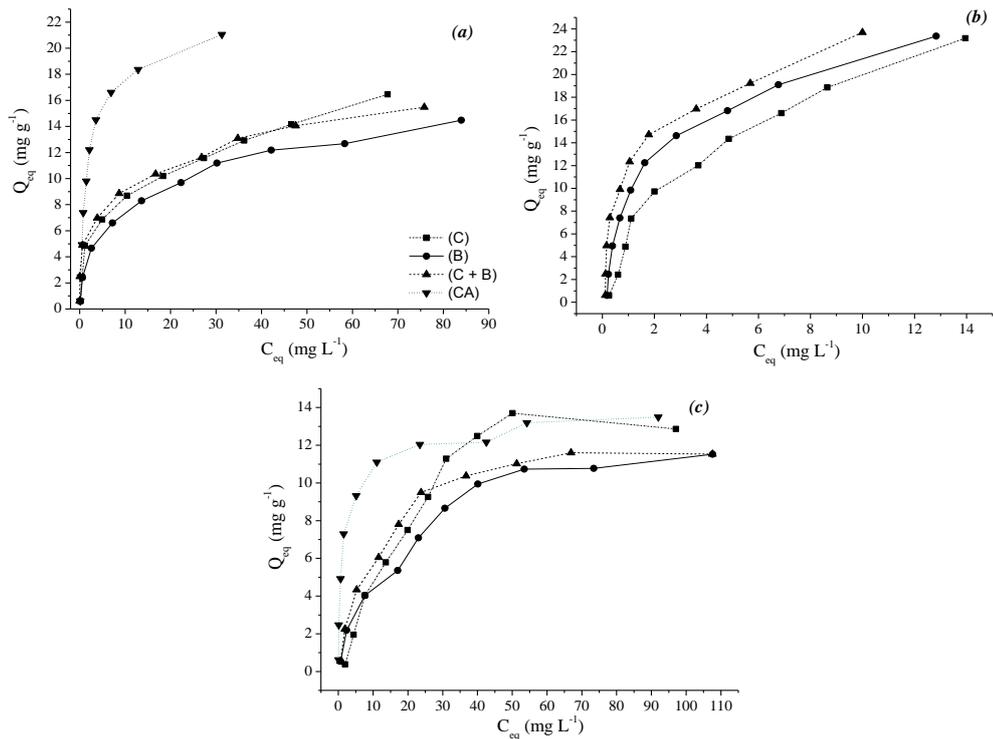


Figura 6. Isothermas de adsorção de Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b) e Cr^{3+} (c) sobre os adsorventes (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; 400 mg; pH 5,5, 60 min; 200 rpm; 25 °C).

Como observado na Figura 6, as isothermas obtidas para os biossorventes apresentam comportamento típico de isothermas do “grupo L” (de Langmuir), que possuem curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

Nesta mesma classificação proposta por Giles (1960), as isothermas da Figura 6 (a) e (b) estão compreendidas no “grupo L” (de Langmuir) e no subgrupo “1”, que indica uma lenta saturação da superfície.

Enquanto que na Figura 6 (c), identificamos isothermas pertencentes ao “grupo L” (de Langmuir) e subgrupo “2”, que indica a ocorrência de saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

De acordo com a Figura 6 (a), onde são ilustradas as isothermas para Cd^{2+} , os adsorventes a base de mandioca se mostraram eficientes na remoção de Cd^{2+} para concentrações iniciais baixas, porém, os três biossorventes se apresentaram inferiores ao ‘CA’.

Observa-se na Figura 6 (b) que não foi possível a construção de isothermas para Pb^{2+} com o adsorvente ‘CA’, pois o mesmo removeu o íon quase totalmente, deixando apenas concentrações abaixo dos limites para determinação por EAA/Chama, enquanto que os

biossorventes a base de mandioca apresentaram remoções de até 24 mg de Pb^{2+} por g de adsorvente.

A Figura 6 (c) ilustra que para concentrações iniciais de até 80 mg L^{-1} de Cr^{3+} , o carvão ativado é o melhor material, adsorvendo grandes quantidades deste íon, porém, em concentrações superiores a esta, em função da saturação dos sítios ativos, este material quimicamente modificado se torna igualmente eficiente aos adsorventes a base de mandioca.

São ilustradas as linearizações por Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c) para os metais Cd^{2+} (Figura 7), Pb^{2+} (Figura 8) e Cr^{3+} (Figura 9).

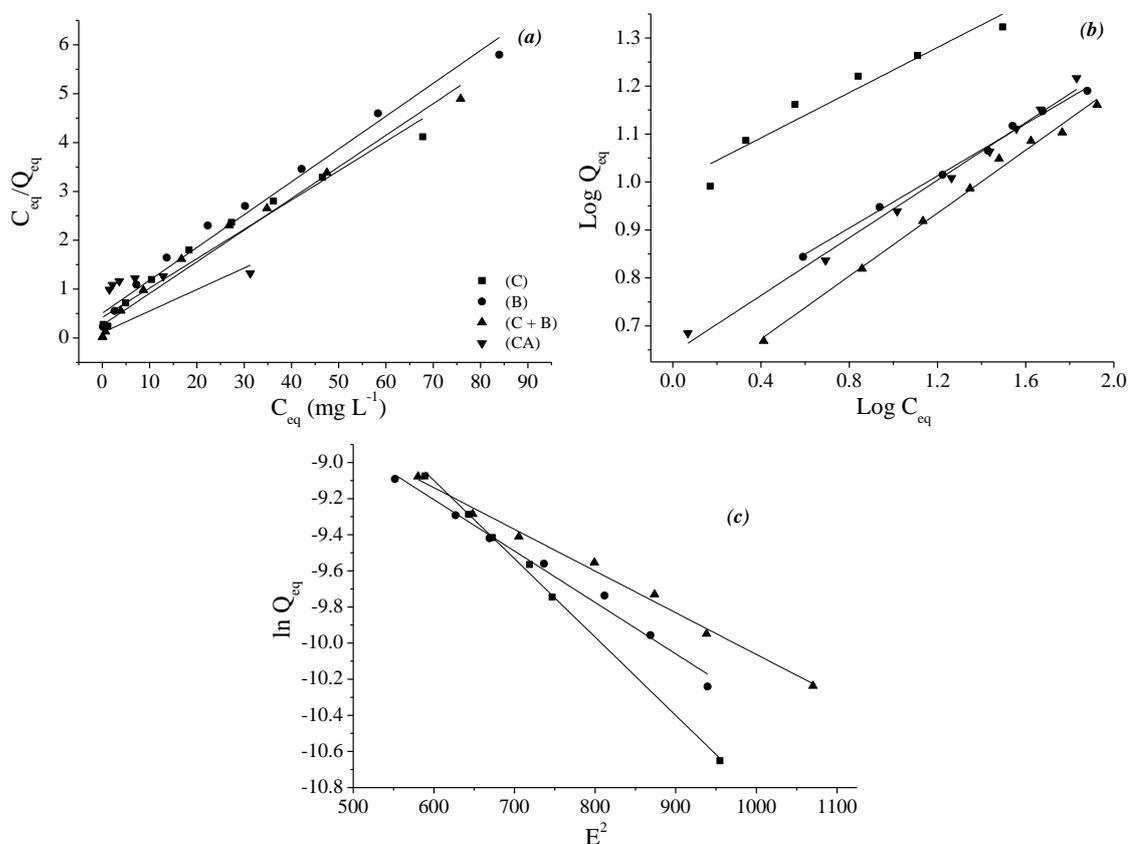


Figura 7. Linearizações por Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c) na adsorção de Cd^{2+} sobre os adsorventes.

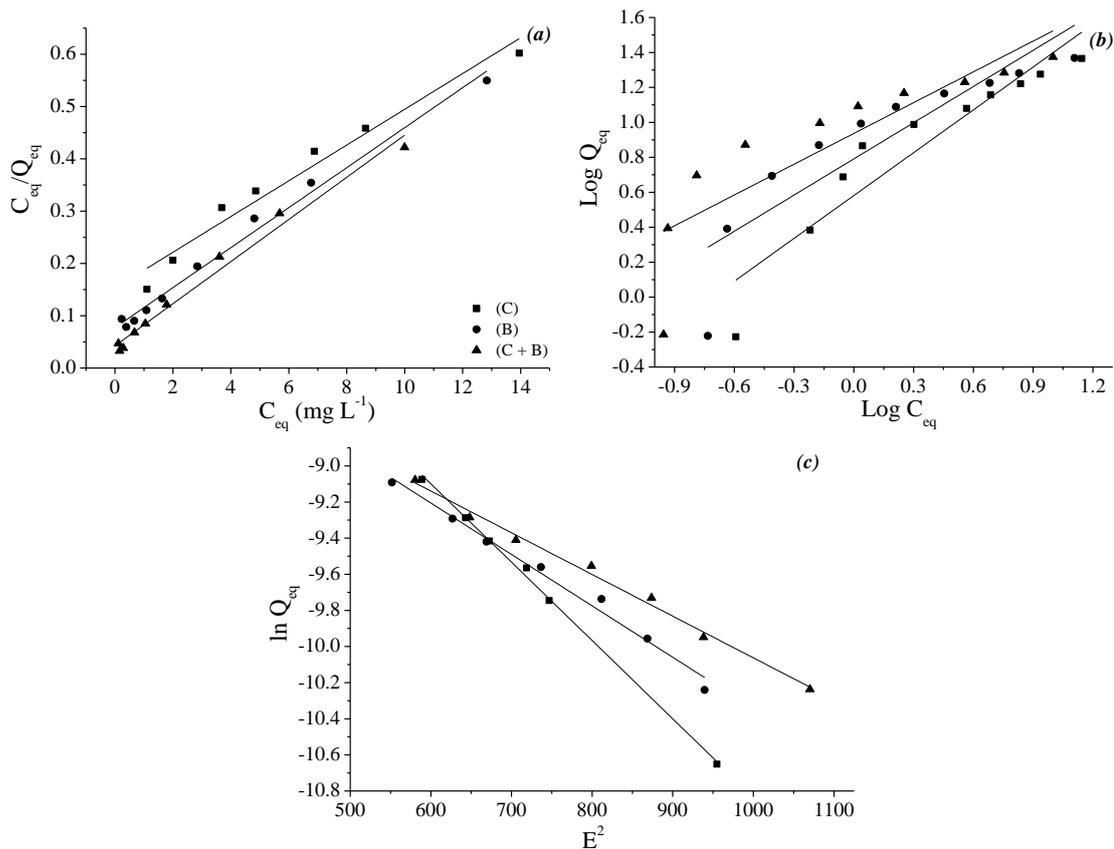


Figura 8. Linearizações por Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c) na adsorção de Pb^{2+} sobre os adsorventes.

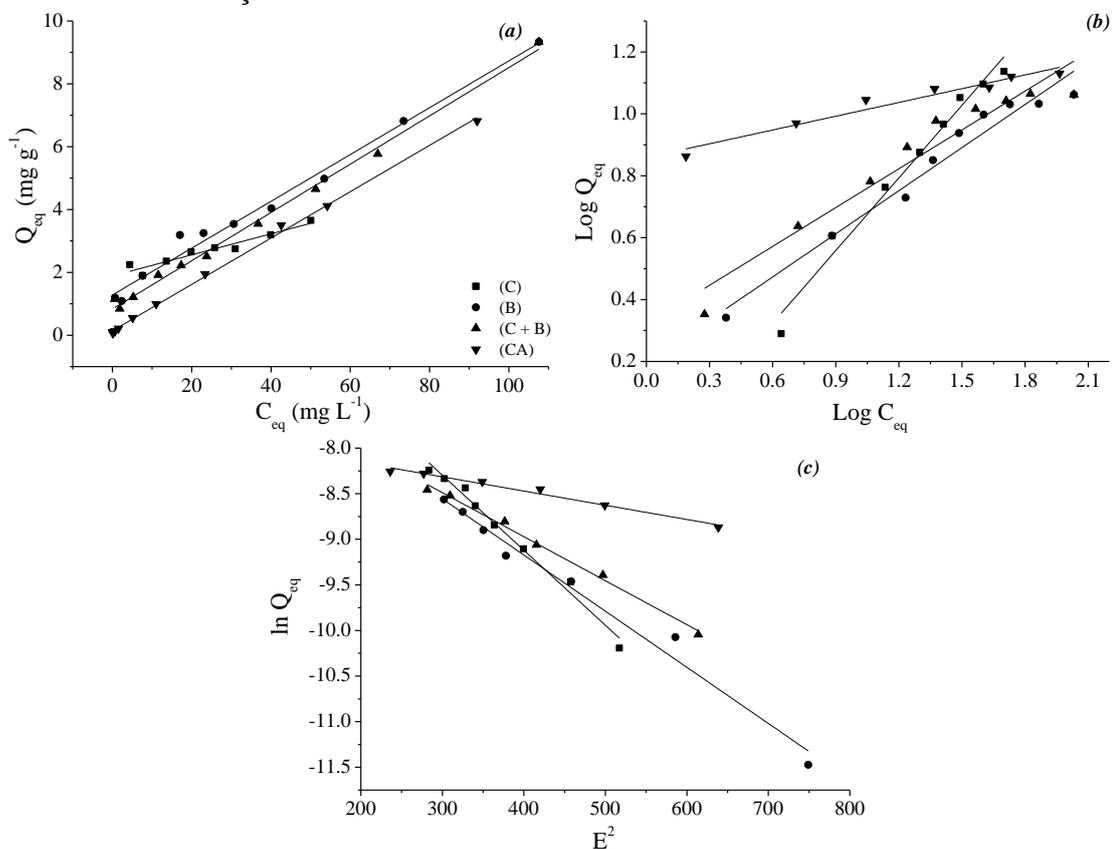


Figura 9. Linearizações por Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c) na adsorção de Cr^{3+} sobre os adsorventes.

Os parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção para a casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca e para o carvão ativado na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} estão ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de biossorção de Cd, Pb e Cr sobre casca (C), bagaço (B), casca + bagaço (C + B) e carvão ativado (CA).

		C	B	(C + B)	CA	C	B	(C + B)	C	B	(C + B)	CA
		-----Cd-----				-----Pb-----			-----Cr-----			
Langmuir	Q_m	16,66	14,88	15,45	22,69	29,26	25,16	24,81	29,85	13,42	13,01	13,55
	K_L	0,025	0,034	0,017	0,005	0,052	0,003	0,002	0,063	0,095	0,064	0,010
	R_L	0,168	0,128	0,226	0,506	0,489	0,628	0,746	0,073	0,050	0,073	0,327
	R^2	0,983	0,982	0,979	0,984	0,961	0,989	0,983	0,914	0,993	0,997	0,983
Freundlich	K_f	9,949	4,863	3,479	4,400	3,814	6,180	8,643	0,714	1,564	2,092	7,224
	n	4,246	3,684	3,049	3,331	1,224	1,449	1,704	1,277	2,153	2,391	6,739
	R_2	0,920	0,995	0,993	0,991	0,870	0,772	0,712	0,976	0,959	0,925	0,942
D-R	Q_d	0,0004	0,0003	0,0003	0,0004	0,0015	0,0006	0,0004	0,0029	0,0012	0,0009	0,0004
	E	12,004	12,461	13,814	16,807	10,733	13,245	14,712	7,794	9,009	10,174	17,903
	R^2	0,984	0,992	0,994	0,979	0,997	0,984	0,991	0,983	0,979	0,992	0,975

Q_m (mg g^{-1}): capacidade máxima de adsorção; K_L ou b (L mg^{-1}): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg^{-1}): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido; Q_d (mol g^{-1}): capacidade máxima de adsorção; E (kJ mol^{-1}): energia média de sorção.

Analisando os resultados apresentados pela Tabela 3, observa-se que para a adsorção de Cd^{2+} , o material 'C' apresenta adsorção em monocamadas, conforme R^2 obtidos para o modelo de Langmuir. Entretanto, os materiais 'B' e 'C+B' apresentaram melhor ajuste para o modelo de Freundlich, indicando neste caso adsorção em multicamadas.

Com relação à adsorção de Pb^{2+} , o melhor ajuste observado para os adsorventes 'B' e 'C+B' ocorre pelos modelos de Langmuir, sugerindo a adsorção em multicamadas.

Quanto à adsorção de Cr^{3+} , os materiais 'B', 'C+B' e 'CA' apresentam melhores correlações para o modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção deste metal ocorre em monocamadas.

Em relação aos parâmetros de Langmuir (Tabela 3), a quantidade máxima de adsorção (Q_m) apresentou resultados satisfatórios para os adsorventes a base de mandioca, porém, geralmente com valores inferiores aos obtidos para o carvão ativado.

Avaliando-se os valores de R_L de Langmuir (Tabela 2), pode-se afirmar que, nas condições em que foram desenvolvidos os testes de adsorção, o processo adsorptivo se mostrou favorável para todos os casos, uma vez que estes valores se mostraram entre '0' e '1' (LIN e JUANG, 2002).

Quanto aos valores de R^2 para o modelo matemático de Freundlich, observa-se que estes são satisfatórios para a adsorção de Cd^{2+} para 'B', 'C+B' e 'CA'.

Segundo Sodré et al. (2001), o parâmetro n de Freundlich indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente, sendo que quando estes valores são superiores a '1', isto é um forte indício da presença de sítios altamente energéticos, sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais. Assim, este comportamento de alta interação energética e alta reatividade pode ser observado para os valores apresentados na Tabela 3 para os bioadsorventes 'B', 'C+B' e 'CA' na adsorção de Cd^{2+} , pois nestes casos o modelo de Freundlich possui R^2 expressivos.

O modelo de Dubinin-Radushkevich explicou satisfatoriamente a adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pelos materiais adsorventes estudados, pois foi alta a correlação entre este modelo com os resultados obtidos (Tabela 3).

Segundo Wan Ngah et al. (2008), a energia média de sorção (E), relacionada ao modelo matemático de D-R, é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, por meio da qual, pode-se definir se a adsorção é de caráter físico ou químico.

Valores de E entre 1 e 8 kJ mol^{-1} indicam uma adsorção física enquanto que, valores acima de 8 kJ mol^{-1} indicam uma natureza química do processo adsorptivo (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÁVERE et al., 2010).

De acordo com a Tabela 3, os valores de E na maioria dos casos assumem valores superiores a 8 kJ mol^{-1} , sugerindo predominância de adsorção química para os bioadsorventes, exceção apenas aos materiais 'CA' na adsorção de Cd^{2+} e Cr^{3+} , e 'B' na adsorção de Cr^{3+} , cujos valores de E foram inferiores a 8 kJ mol^{-1} ou cujos R^2 foram pouco expressivos.

3.4 Termodinâmica de adsorção

A fim de compreender-se melhor o efeito da temperatura no processo adsorptivo dos íons metálicos pelos bioadsorventes e analisar a natureza que rege este processo, foram analisados alguns parâmetros termodinâmicos, conforme ilustram as Tabelas 4, 5 e 6, para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente.

Tabela 4. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd^{2+} sobre os bioissorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B), $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$.

Adsorventes	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq} (mg g^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1})	R^2
(C)	25	5,630	-0,228			
	35	5,682	-0,577			
	45	5,689	-0,925	10,151	34,829	0,968
	55	5,763	-1,273			
	65	5,816	-1,621			
(B)	25	5,009	2,012			
	35	5,237	1,021			
	45	5,546	0,030	31,537	99,080	0,987
	55	5,683	-0,961			
	65	5,876	-1,952			
(C + B)	25	5,737	-0,826			
	35	5,843	-1,654			
	45	5,930	-2,482	23,840	82,774	1,000
	55	6,026	-3,309			
	65	6,138	-4,137			

Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente; ΔG : variação da energia livre de Gibbs; ΔH : variação da entalpia; ΔS : variação da entropia; R^2 : coeficiente de determinação.

Tabela 5. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb^{2+} sobre os bioissorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B) $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

Adsorventes	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq} (mg g^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1})	R^2
(C)	25	5,681	-0,646			
	35	5,747	-0,923			
	45	5,793	-1,200	7,601	27,675	0,991
	55	5,824	-1,477			
	65	5,841	-1,753			
(B)	25	6,050	-3,412			
	35	6,056	-4,073			
	45	6,072	-4,734	16,280	66,081	0,976
	55	6,148	-5,394			
	65	6,159	-6,055			
(C + B)	25	6,125	-3,776			
	35	6,133	-5,018			
	45	6,174	-6,261	33,243	124,226	0,995
	55	6,182	-7,503			
	65	6,200	-8,745			

Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente; ΔG : variação da energia livre de Gibbs; ΔH : variação da entalpia; ΔS : variação da entropia; R^2 : coeficiente de determinação.

Tabela 6. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr^{3+} sobre os biossorventes casca (C), bagaço (B) e casca + bagaço (C + B) $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$.

Adsorventes	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq} (mg g^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1})	R^2
(C)	25	4,893	2,031			
	35	4,895	2,004			
	45	4,930	1,977	2,832	2,689	0,984
	55	4,955	1,950			
	65	5,003	1,923			
(B)	25	4,631	2,616			
	35	4,815	2,018			
	45	5,183	1,420	20,430	59,782	0,973
	55	5,446	0,822			
	65	5,463	0,224			
(C + B)	25	5,126	1,419			
	35	5,345	0,554			
	45	5,607	-0,310	27,175	86,432	0,982
	55	5,779	-1,174			
	65	5,783	-2,038			

Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente; ΔG : variação da energia livre de Gibbs; ΔH : variação da entalpia; ΔS : variação da entropia; R^2 : coeficiente de determinação.

De acordo com os valores de Q_{eq} observados nas Tabelas 4, 5 e 6 para os biossorventes (casca, bagaço e casca + bagaço) com relação aos três metais estudados (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}), pode-se observar a ocorrência um aumento gradual na quantidade adsorvida por unidade de adsorvente, o que evidencia a influência da temperatura no processo de biossorção destes metais.

Como observado nas Tabelas 4, 5 e 6, os valores de ΔH são positivos, indicando um sistema endotérmico (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

Segundo Crini e Badot (2008), as leis da termodinâmica indicam que a uma temperatura e pressão constantes, o valor de ΔG é o principal critério para indicação da espontaneidade do sistema.

De acordo com Wan Ngah e Hanafiah (2008), valores negativos para ΔG indicam natureza espontânea da reação, enquanto que valores positivos para ΔS indicam um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo sortivo, como ocorrido para os biossorventes estudados (Tabelas 4, 5 e 6).

De acordo com os resultados obtidos, temperaturas mais elevadas resultaram em maior adsorção de íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}), porém, o processo de adsorção não é

usualmente operado a altas temperaturas, pois isso aumentaria muito os custos operacionais (CRINI e BADOT, 2008).

3.5 Dessorção

De acordo com Mimura et al., (2010), a dessorção corresponde à retirada do metal do sítio de ligação da superfície do adsorvente e então espera-se que os íons H^+ possam substituir os cátions adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica.

Sabe-se que a recuperação do metal adsorvido pode ser realizada por diversos procedimentos como, por exemplo, a dessorção. Para esta prática, é fundamental o conhecimento das características de interação entre o adsorvato e o adsorvente quanto à sua resistência para fins de reutilização em novos processos de adsorção.

A Tabela 7 ilustra as porcentagens de adsorção obtidas para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , nos materiais casca, bagaço, casca + bagaço de mandioca e carvão ativado.

Tabela 7. Porcentagens de adsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} pela casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca, e pelo carvão ativado

Adsorvente	-----% Adsorção-----			-----% Dessorção-----		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
Casca	83,98	96,03	65,65	63,22	77,34	1,18
Bagaço	80,27	97,36	67,76	56,49	81,80	0,85
Casca + Bagaço	84,91	98,18	73,72	63,62	81,17	1,14
Carvão Ativado	95,74	99,43	84,65	71,01	78,88	9,26

Pode-se observar na Tabela 7 que para o Cd^{2+} e para o Pb^{2+} , do total adsorvido pelos adsorventes em estudo, obteve-se uma boa taxa de dessorção, o que se torna uma importante característica ao considerar a reutilização destes materiais para novos processos adsorptivos.

Porém, com relação ao Cr^{3+} , foram obtidas taxas de dessorção extremamente baixas (inferiores a 2%) para todos os adsorventes a base de mandioca, e segundo Namasivayam et al. (1998), sugere que o Cr esteja fortemente ligado ao material, por meio de ligações químicas, indicando uma quimissorção, comprometendo sua reutilização na adsorção de Cr^{3+} .

4 CONCLUSÃO

A partir do estudo das isotermas de adsorção, conclui-se que o processo adsorptivo dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} é favorável e, por meio da linearização destas isotermas foi possível identificar os principais passos envolvidos neste processo.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich se ajustaram de maneira satisfatória, explicando a adsorção do íon Cd^{2+} nos casos estudados. Já a adsorção de Pb^{2+} e Cr^{3+} apresentaram melhores ajustes para os modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich, indicando quimissorção em mono e multicamadas.

Em função de altas % de dessorção obtidas para Cd^{2+} e Pb^{2+} (61 e 80%, respectivamente), os bioadsorventes evidenciam a sua possibilidade de reutilização como adsorventes. No entanto, a baixa dessorção de Cr^{3+} compromete a reutilização dos bioadsorventes para novos processos adsorptivos (1%).

Com os estudos comparativos com o carvão ativado, foi possível concluir que apesar dos adsorventes a base de mandioca (casca, bagaço e casca + bagaço) apresentar eficiência de adsorção menor que este adsorvente comercial na maioria dos casos, estes apresentam resultados equiparáveis em alguns casos, principalmente na adsorção de Pb^{2+} .

5 REFERÊNCIAS

- 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, 2002.
- ALVES, A. A. C. Fisiologia da mandioca In: Aspectos socioeconômicos e agronômicos da mandioca 1 ed. Cruz das Almas – BA: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical, 2006. cap. 7, p.139-169.
- ANNADURAI, A., JUANG, R. S., LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science e Technology**, v.47, n.1, p. 185-190, 2002.
- AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, p. 3000. 2005.
- ARAÚJO, W.S.; A. SOBRINHO, N.M.B; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.1, p.17-27, 2002.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007, 189 p.
- CARVALHO P. C. L., FUKUDA, W. M. G. Estrutura da planta e morfologia. In: **Aspectos socioeconômicos e agronômicos da mandioca**. EMBRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical: Cruz das Almas - BA, 2006, cap.6, p.126-137.
- CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: fundação Cargill, 2001, cap.1, p.31-35.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.4, p.399-447, 2008.
- DEMIRBAS, A. Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, v.157 p. 220-229. 2008.
- DOS SANTOS, V. C, G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v.216, p.351-359. 2011.
- FAROOQ, U.; KHAN, A. M.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A.; Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.2, p.400–410, 2011.
- FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v.33, n.7, p.1476–1481, 2010.

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

FRAIFE FILHO. G. A; BAHIA J. J. S. Mandioca. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/mandioca.htm> > Acesso 05 de maio de 2012.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physical Chemistry Society**, v.40, p.1361–1368, 1906.

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

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

GONÇALVES Jr. A. C., NACKE H., SCHWANTES D., NAVA I. A., STREY L. Phytoavailability of toxic heavy metals and productivity in wheat cultivated under residual effect of fertilization in soybean culture. **Water Air Soil Pollution** v.220, p.205–211, 2011.

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

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, n.1, p.134–142, 2008.

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

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; CRIVOS, A. A.; ERMEULEN, T. V. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial Engineering Fundamentals**, v.5, p.212–223, 1966.

HORN, M. M.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G. Effects of starch gelatinization and oxidation on the rheological behavior of chitosan/starch blends. **Polymer international**, v.60, p.920-923, 2011.

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

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

- LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviours and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v.42, n.3, p.237–247, 2005.
- LIN, S. H.; JUANG R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite **Journal of Hazardous Materials**, v.97, n.3, p.315–326, 2002.
- MENEZES, M. P. C.; RIBEIRO, M. N.; COSTA, R. G. MEDEIROS, A. N. Substituição do milho pela casca de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) em rações completas para caprinos: consumo, digestibilidade de nutrientes e ganho de peso. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.3, n.3, p.729-737, 2004.
- MEUNIER, N.; LAROULANDIE, J.; BLAIS, J. F.; TYAGI, R.D. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. **Bioresource Technology**, v.90, n.3, p. 255–263. 2003.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v.117, n.2-3, p.207–211, 2005.
- NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v.64, n.1, p.77-79, 1998.
- NJOKU, V. O.; OGUZIE, E. E.; BI, C.; BELLO, O. S.; AYUK, A. A. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.346-353, 2011.
- OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. Adsorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e salvinha. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v.13, n.3, p.329-341. 2001.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v.155, n.3, p.507–512, 2008.
- PASCOAL NETO, C.; ROCHA, J.; GIL, A.; CORDEIRO, N. ESCULCAS, A. P.; ROCHA, S.; DELGADILLO, I.; DE JESUS, J. D.; CORREIA, A. J.. ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.4, n.3, p.143–151, 1995.
- PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**, v.93, n.1, p.37-42, 2004.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S., FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., ARIAS-ESTÉVEZ, M., NÚÑEZ-DELGADO, A., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p.622-627, 2010.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; CETIN, S.; BHANGER, M. I. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.1203-1208, 2009.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v.32, n.5, p.1206-1211, 2009.

ROMERO-GONZALEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; RODRÍGUEZ, E.; RAMIREZ, S. L.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.37, n.4, p.343-347, 2005.

SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A. **Recursos Hídricos**, v.37, p.4231. 2003.

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

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M. M.; SRIVASTAVA, S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v.97, n.2, p.299-305, 2006.

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

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

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

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

WAN NGAH, W. S. 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, 2008.

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

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

CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme as micrografias dos biossorventes foi possível observar uma superfície com características favoráveis à adsorção, e por meio dos espectros de infravermelho foram identificados possíveis compostos estruturais, como lignina, celulose e hemicelulose.

Os testes de massa demonstraram que 400 mg de biossorvente em 50 mL de contaminante são suficientes para uma eficiente remoção dos metais (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) em solução.

O tempo de equilíbrio dinâmico para o processo de adsorção é de 60 min para os três materiais (casca, bagaço e casca + bagaço), independente do metal estudado (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}). O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, sugerindo que o passo limitante para a adsorção dos metais para estes biossorventes é a quimissorção.

Os adsorventes a base de mandioca comprovaram ser eficientes na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , sendo que o processo adsorptivo é de caráter endotérmico, ou seja, influenciado pelo aumento da temperatura.

Os materiais a base de mandioca apresentaram boa dessorção de Cd e Pb, sendo apenas o metal Cr o que apresentou porcentagens de dessorção muito baixas, para os materiais biossorventes e para o carvão ativado, indicando que este metal é fortemente ligado aos sítios de adsorção.

Pelos resultados obtidos conclui-se que a utilização dos resíduos casca, bagaço e casca + bagaço de mandioca se apresentam como potenciais biossorventes viáveis na descontaminação de corpos hídricos poluídos pelos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Deste modo, verifica-se que esta prática complementa as etapas finais da cadeia produtiva da mandioca, dando um novo destino aos resíduos sólidos da atividade agroindustrial da mandioca.