

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

HERBERT NACKE

**REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO
ADSORVENTES OBTIDOS DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO**

Marechal Cândido Rondon

2014

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

HERBERT NACKE

**REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO
ADSORVENTES OBTIDOS DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Co-Orientador: Dr. Marcos Rivail Silva.

Co-Orientadora: Dra. Esperanza Álvarez Rodríguez.

Marechal Cândido Rondon

2014

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

C672u	<p>Nacke, Herbert</p> <p>Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso / Herbert Nacke. - Marechal Cândido Rondon, 2014. 200 p.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Prof. Dr. Marcos Rivail Silva Coorientador: Prof. Dra. Esperanza Álvarez Rodriguez</p> <p>Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2014.</p> <p>1. Pinhão manso - Remoção de íons metálicos. 2. Adsorventes naturais. 3. Sustentabilidade. 4. Resíduos agroindustriais. I Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 22.ed. 660.28423 CIP-NBR 12899</p>
-------	--



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 Tese do Engenheiro Agrônomo **HERBERT NACKE**. Aos vinte e oito dias do mês de fevereiro de 2014, às 14h, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior, em sessão pública, reuniu-se a Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Engenheiro Agrônomo Herbert Nacke, 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 "**DOCTOR EM AGRONOMIA**", constituída pelos membros: Prof. Dr. Eduardo Bernardi Luchese (UNISEP), Prof. Dr. José Renato Stangarlin (Unioeste), Prof. Dr. Odair José Kuhn (Unioeste), Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Unioeste) e Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).

Iniciados os trabalhos, o candidato apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua tese, intitulada: "**Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso**".

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

Prof. Dr. Eduardo Bernardi Luchese.....Aprovado
Prof. Dr. José Renato Stangarlin.....Aprovado
Prof. Dr. Odair José KuhnAprovado
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....Aprovado
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....Aprovado

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

Marechal Cândido Rondon, 28 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Eduardo Bernardi Luchese

Prof. Dr. José Renato Stangarlin

Prof. Dr. Odair José Kuhn

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

A MINHA FAMÍLIA

“Atende a evolução para aperfeiçoar a vida,
mas cultive a fé e a paciência,
a humildade e a compreensão, que te balsamizem o espírito,
porque não existe felicidade sem amor,
e não existe amor sem responsabilidade,
fora dos ensinamentos de Deus.”

*Francisco Cândido Xavier,
pelo espírito Emmanuel*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida.

A minha mãe, pelo apoio fundamental, exemplo, ensinamentos e incentivo nos momentos de alegria e tristeza.

Aos meus irmãos Carla, Harry e Ana Paula pelo companheirismo, vivência e todas as alegrias dos momentos que passamos juntos.

A minha alma gêmea, Vanessa, pela amizade, cumplicidade, carinho, amor e paciência pelas ausências devido ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu GRANDE AMIGO, irmão, professor, orientador, mentor e exemplo, Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr, obrigado pelos conselhos, pela paciência e ensinamentos nestes 10 anos de trabalho.

Aos co-orientadores deste trabalho, Dr. Marcos Rivail da Silva e Dra. Esperanza Álvarez Rodríguez.

Ao professor e amigo, Dr. José Renato Stangarlin, pelos auxílios em todos os momentos de necessidade.

Aos GRANDES AMIGOS Emerson Silveira Gasparotto e Gilmar Divino Gomes, por todos os momentos de convivência e auxílio.

Aos amigos de pós-graduação Daniel Schwantes, Leonardo Strey, Gustavo Ferreira Coelho, Fernanda Rubio, Ana Paula Meneghel, Juliana Casarin, Angela Laufer e Ricardo Felipe Braga, pelas discussões, auxílio e parceria em todos os momentos.

Ao meu “filho” Lucas Wachholz, pelo auxílio e dedicação na execução dos experimentos deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Química Analítica e Instrumental e da família GESOMA.

Aos GRANDES AMIGOS Pedro, Juliano e Evandro, pela convivência e amizade.

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia- PPGA e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pelo concedimento da bolsa de doutorado.

A todos os professores do PPGA que auxiliaram na realização do meu doutorado.

A Universidade Regional de Blumenau – FURB e seus funcionários, que não mediram esforços para auxiliar no desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Estadual de Londrina - UEL, pelo imenso auxílio nas análises de infravermelho e microscopia eletrônica dos materiais avaliados neste trabalho.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	20
RESUMO.....	22
ABSTRACT	23
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	24
1 INTRODUÇÃO.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 A cultura do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	26
2.1.1 Utilização do pinhão manso para fabricação de biodiesel	29
2.2 Recursos hídricos	32
2.3 Poluição dos recursos hídricos	34
2.3.1 Poluição dos recursos hídricos com metais	35
2.3.1.1 Cádmio	36
2.3.1.3 Cromo	38
2.3.1.4 Cobre	39
2.3.1.5 Zinco	40
2.4 Adsorção	42
2.4.1 Estrutura ou natureza do adsorvente	44
2.4.2 Natureza do adsorvato	45
2.4.3 pH do sistema adsorvente/adsorvato	45
2.4.4 Agitação do sistema adsorvente/adsorvato	46
2.4.5 Quantidade de adsorvente	47
2.4.6 Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato	47
2.4.7 Concentração inicial do adsorvato	48
2.4.8 Temperatura do sistema adsorvente/adsorvato.....	48
2.5 Adsorventes	49

2.5.1 Adsorventes convencionais	50
2.5.2 Adsorventes alternativos	51
2.6 Cinética de adsorção	52
2.6.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	52
2.6.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem	53
2.6.3 Modelo cinético de Elovich	54
2.6.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula	55
2.7 Isotermas de adsorção	55
2.7.1 Modelo matemático de Langmuir.....	58
2.7.2 Modelo matemático de Freundlich	59
2.7.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	59
2.8 Dessorção.....	60
2.9 Termodinâmica de adsorção	61
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

CAPÍTULO II – ARTIGO I – REMOÇÃO DE CROMO(III) DE SOLUÇÕES POR MEIO DE BIOSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE PINHÃO MANSO..... 76

RESUMO	76
ABSTRACT	77
1 INTRODUÇÃO.....	78
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	79
2.1 Obtenção e preparo dos materiais adsorventes	79
2.2 Caracterização dos biossorventes.....	80
2.3 Preparo das soluções fortificadas e condições experimentais.....	81
2.4 Efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsortivo.....	81
2.5 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção	82
2.6 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsortivo	83
2.7 Dessorção.....	83
2.8 Efeito da temperatura no processo adsortivo (termodinâmica).....	84

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
3.1 Caracterização dos bioadsorventes	85
3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução no processo adsorptivo.....	89
3.3 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção	91
3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsorptivo	96
3.4.1 Porcentagens de remoção	96
3.4.2 Isotermas de adsorção.....	98
3.4.3 Caracterização dos grupos funcionais do adsorvente após o processo adsorptivo	102
3.5 Dessorção	103
3.6 Termodinâmica de adsorção	104
3.7 Destinação dos adsorventes após o processo adsorptivo	105
4 CONCLUSÃO.....	107
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

CAPÍTULO III – ARTIGO II – REMOÇÃO DE CÁDMIO(II) DE SOLUÇÕES POR ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

RESUMO	115
ABSTRACT	116
1 INTRODUÇÃO.....	117
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	118
2.1 Obtenção e preparo dos materiais adsorventes	118
2.2 Caracterização dos bioadsorventes	119
2.3 Preparo das soluções fortificadas e condições experimentais.....	120
2.4 Efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsorptivo.....	121
2.5 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção	121
2.6 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsorptivo	122

2.7 Dessorção.....	122
2.8 Efeito da temperatura no processo adsorativo (termodinâmica).....	123
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
3.1 Caracterização dos bioadsorventes.....	124
3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução no processo adsorativo.....	128
3.3 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção	130
3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsorativo	135
3.4.1 Porcentagens de remoção	135
3.4.2 Isotermas de adsorção.....	137
3.4.3 Caracterização dos grupos funcionais do adsorvente após o processo adsorativo	142
3.5 Dessorção.....	142
3.6 Termodinâmica de adsorção.....	143
3.7 Destinação dos adsorventes após o processo adsorativo	145
4 CONCLUSÃO.....	145
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

CAPÍTULO IV – ARTIGO III – BIOSSORÇÃO DE COBRE(II) E ZINCO(II) UTILIZANDO ADSORVENTES PROVENIENTES DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

RESUMO	154
ABSTRACT	155
1 INTRODUÇÃO.....	156
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	157
2.1 Obtenção e preparo dos materiais adsorventes	157
2.2 Caracterização dos bioadsorventes.....	158
2.3 Preparo das soluções fortificadas e condições experimentais.....	159
2.4 Efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsorativo.....	159

2.5 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato e cinética de adsorção	160
2.6 Efeito da concentração inicial do adsorbato no processo adsortivo	161
2.7 Dessorção	161
2.8 Efeito da temperatura no processo adsortivo (termodinâmica).....	162
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	163
3.1 Caracterização dos biossorventes	163
3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução no processo adsortivo.....	167
3.3 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato e cinética de adsorção	169
3.4 Efeito da concentração inicial do adsorbato no processo adsortivo	175
3.4.1 Porcentagens de remoção	175
3.4.2 Isotermas de adsorção.....	177
3.4.3 Caracterização dos grupos funcionais do adsorvente após o processo adsortivo	182
3.5 Dessorção	183
3.6 Termodinâmica de adsorção	184
3.7 Destinação dos adsorventes após o processo adsortivo	187
4 CONCLUSÃO.....	187
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	196

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

<i>Equação 1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....</i>	<i>53</i>
<i>Equação 2. Modelo cinético de pseudosegunda ordem.</i>	<i>53</i>
<i>Equação 3. Modelo cinético de Elovich.</i>	<i>54</i>
<i>Equação 4. Modelo cinético de difusão intrapartícula.</i>	<i>55</i>
<i>Equação 5. Modelo matemático de Langmuir.....</i>	<i>58</i>
<i>Equação 6. Favorabilidade da isoterma (RL).....</i>	<i>59</i>
<i>Equação 7. Modelo matemático de Freundlich.....</i>	<i>59</i>
<i>Equação 8. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....</i>	<i>60</i>
<i>Equação 9. Potencial de Polanyi.</i>	<i>60</i>
<i>Equação 10. Energia de adsorção.</i>	<i>60</i>
<i>Equação 11. Processo de dessorção.</i>	<i>61</i>
<i>Equação 12. Energia livre de Gibbs.</i>	<i>61</i>
<i>Equação 13. Variação de entropia e entalpia.....</i>	<i>62</i>

CAPÍTULO II – ARTIGO I - REMOÇÃO DE CROMO(III) DE SOLUÇÕES POR MEIO DE BIOSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE PINHÃO MANSO

<i>Equação 1. Porcentagem de remoção.....</i>	<i>82</i>
<i>Equação 2. Quantidade do metal adsorvida no equilíbrio</i>	<i>82</i>
<i>Equação 3. Porcentagem de dessorção.....</i>	<i>84</i>
<i>Equação 4. Variação da energia livre de Gibbs</i>	<i>84</i>
<i>Equação 5. Variação da entalpia e entropia.....</i>	<i>84</i>

CAPÍTULO III – ARTIGO II – ADSORÇÃO DE CÁDMIO(II) DE SOLUÇÕES POR ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

<i>Equação 1. Porcentagem de remoção.....</i>	<i>121</i>
<i>Equação 2. Quantidade do metal adsorvida no equilíbrio</i>	<i>121</i>
<i>Equação 3. Porcentagem de dessorção.....</i>	<i>123</i>
<i>Equação 4. Variação da energia livre de Gibbs</i>	<i>123</i>

Equação 5. Variação da entalpia e entropia..... 123

**CAPÍTULO IV – ARTIGO III – BIOSSORÇÃO DE COBRE(II) E ZINCO(II)
UTILIZANDO ADSORVENTES PROVENIENTES DA BIOMASSA DE PINHÃO
MANSO**

Equação 1. Porcentagem de remoção..... 160

Equação 2. Quantidade do metal adsorvida no equilíbrio 160

Equação 3. Porcentagem de dessorção..... 162

Equação 4. Variação da energia livre de Gibbs 162

Equação 5. Variação da entalpia e entropia..... 162

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

<i>Figura 1. Estrutura da planta de pinhão manso (Jatropha curcas L.) conduzida para facilitar a colheita em cultivos comerciais (FACT, 2010).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2. Frutos de pinhão manso (Jatropha curcas L.) em diferentes estádios de maturação (FACT, 2010).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3. Casca dos frutos e sementes de pinhão manso (Jatropha curcas L.) após colheita..</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4. Fluxograma das etapas processuais da produção de biodiesel a partir dos frutos de pinhão manso (Adaptado de CONTRAN 2013).....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 5. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Cd. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 6. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Cr. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 7. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Cu. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 8. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Zn. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 9. Classificação das isotermas de adsorção (GILES, 1960).....</i>	<i>56</i>

CAPÍTULO II – ARTIGO I - REMOÇÃO DE CROMO(III) DE SOLUÇÕES POR MEIO DE BIOSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE PINHÃO MANSO

<i>Figura 1. Espectros de infravermelho dos biossorventes: casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biossorventes casca de pinhão manso (a.1 = 1200x e a.2 = 2400x), endosperma de pinhão manso (b.1 = 1200x e b.2 = 2400x) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c.1 = 1200x e c.2 = 2400x)</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl 0,05 (a) e 0,5 (b) mol L⁻¹ dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinha manso (E + T).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4. Efeito da massa da casca de pinhão manso (a), endosperma de pinhão manso (b) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c) na remoção de Cr³⁺ de soluções com diferentes valores de pH (C₀: 10 mg L⁻¹; t: 90 min; 200 rpm; 25 °C).....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 5. Quantidade adsorvida de Cr³⁺ em função de diferentes tempos de contato para os biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma +</i>	

tegumento de pinhão manso (E+T) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C)..... 92

Figura 6. Linearizações da cinética de adsorção de Cr³⁺ pelos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C) 93

Figura 7. Isotermas de adsorção de Cr³⁺ pelos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).... 99

Figura 8. Linearizações das isotermas de adsorção de Cr³⁺ pelos adsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e carvão ativado (CA) para os modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Raduskevich (c) (C_0 : 5 a 200 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C) 100

Figura 9. Espectros de infravermelho dos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) saturados com Cr³⁺ 103

CAPÍTULO III – ARTIGO II – ADSORÇÃO DE CÁDMIO(II) DE SOLUÇÕES POR ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

Figura 1. Espectros de infravermelho dos bio sorventes: casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)..... 124

Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos bio sorventes casca de pinhão manso (a.1 = 1200x e a.2 = 2400x), endosperma de pinhão manso (b.1 = 1200x e b.2 = 2400x) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c.1 = 1200x e c.2 = 2400x) 126

Figura 3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl 0,05 (a) e 0,5 (b) mol L⁻¹ dos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinha manso (E + T)..... 127

Figura 4. Efeito da massa da casca de pinhão manso (a), endosperma de pinhão manso (b) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c) na remoção de Cd²⁺ de soluções com diferentes valores de pH (C_0 : 10 mg L⁻¹; t: 90 min; 200 rpm; 25 °C)..... 129

Figura 5. Quantidade adsorvida de Cd²⁺ em função de diferentes tempos de contato para os bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C)..... 130

Figura 6. Linearizações da cinética de adsorção de Cd²⁺ pelos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso

(E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C) 132

Figura 7. Isotermas de adsorção de Cd²⁺ pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).. 137

Figura 8. Linearizações das isotermas de adsorção de Cd²⁺ pelos adsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e carvão ativado (CA) para os modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Raduskevich (c) (C_0 : 5 a 200 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C) 139

Figura 9. Espectros de infravermelho dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) saturados com Cd²⁺ 142

CAPÍTULO IV – ARTIGO III – BIODSORÇÃO DE COBRE(II) E ZINCO(II) UTILIZANDO ADSORVENTES PROVENIENTES DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

Figura 1. Espectros de infravermelho dos biossorventes: casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) 163

Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biossorventes casca de pinhão manso (a.1 = 1200x e a.2 = 2400x), endosperma de pinhão manso (b.1 = 1200x e b.2 = 2400x) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c.1 = 1200x e c.2 = 2400x) 165

Figura 3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl 0,05 (a) e 0,5 (b) mol L⁻¹ dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinha manso (E + T)..... 166

Figura 4. Efeito da massa da casca de pinhão manso (a para Cu²⁺ e d para Zn²⁺), endosperma de pinhão manso (b para Cu²⁺ e e para Zn²⁺) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c para Cu²⁺ e f para Zn²⁺) na remoção de metais de soluções com diferentes valores de pH (C_0 : 10 mg L⁻¹; t: 90 min; 200 rpm; 25 °C)..... 168

Figura 5. Quantidade adsorvida de Cu²⁺ (a) e Zn²⁺ (b) em função de diferentes tempos de contato para os biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,0; 200 rpm; 25 °C)..... 169

Figura 6. Linearizações da cinética de adsorção de Cu²⁺ pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e

difusão intrapartícula (d) (t: 5 a 180 min; C₀: 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,0; 200 rpm; 25 °C)
..... 170

Figura 7. Linearizações da cinética de adsorção de Zn²⁺ pelos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t: 5 a 180 min; C₀: 10 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; pH: 5,0; 200 rpm; 25 °C)
..... 171

Figura 8. Isotermas de adsorção de Cu²⁺ (a) e Zn²⁺ (b) pelos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) (C₀: 5 a 200 mg L⁻¹; m: 8 g L⁻¹; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C)..... 178

Figura 9. Linearizações das isotermas de adsorção de Cu²⁺ e Zn²⁺ pelos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) pelos modelos matemáticos de Langmuir (a para Cu²⁺ e d para Zn²⁺), Freundlich (b para Cu²⁺ e e para Zn²⁺) e Dubinin-Radushkevich (c para Cu²⁺ e f para Zn²⁺)..... 179

Figura 10. Espectros de infravermelho dos bio sorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) saturados com Cu²⁺ (a) e Zn²⁺ (b)..... 183

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

<i>Tabela 1. Usos medicinais de várias partes da planta de pinhão manso</i>	28
<i>Tabela 2. Localização e quantidade de água doce disponível no planeta Terra.....</i>	32
<i>Tabela 3. Distribuição da água doce superficial no planeta Terra, na América e a participação do Brasil no total.....</i>	33
<i>Tabela 4. Principais atividades antrópicas que utilizam a água.</i>	35
<i>Tabela 5. Principais características dos processos físicos e químicos de adsorção.</i>	43
<i>Tabela 6. Principais características das diferentes classes de isothermas de adsorção.....</i>	57

CAPÍTULO II – ARTIGO I - REMOÇÃO DE CROMO(III) DE SOLUÇÕES POR MEIO DE BISSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE PINHÃO MANSO

<i>Tabela 1. Concentrações iniciais de metais nos três biossorventes em estudo.....</i>	89
<i>Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	94
<i>Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	96
<i>Tabela 4. Porcentagens de remoção de Cr^{3+} de pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	97
<i>Tabela 5. Parâmetros obtidos na linearização das isothermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (c), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	101
<i>Tabela 6. Estudo comparativo das capacidades máximas de adsorção de Cr^{3+} por biossorventes</i>	102
<i>Tabela 7. Porcentagens médias de adsorção e dessorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)</i>	104
<i>Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso</i>	104

CAPÍTULO III – ARTIGO II - REMOÇÃO DE CÁDMIO(II) DE SOLUÇÕES POR ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE PINHÃO MANSO

<i>Tabela 1. Concentrações iniciais de metais nos três bioissorventes em estudo.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Cd²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>133</i>
<i>Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Cd²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>134</i>
<i>Tabela 4. Porcentagens de remoção de Cd²⁺ de pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	<i>136</i>
<i>Tabela 5. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Cd²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (c), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	<i>140</i>
<i>Tabela 6. Estudo comparativo das capacidades máximas de adsorção de Cd²⁺ por bioissorventes</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 7. Porcentagens médias de adsorção e dessorção de Cd²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)</i>	<i>143</i>
<i>Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cd²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso</i>	<i>144</i>

CAPÍTULO IV – ARTIGO III - BIOSSORÇÃO DE COBRE(II) E ZINCO(II) UTILIZANDO ADSORVENTES PROVENIENTES DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

<i>Tabela 1. Concentrações iniciais de metais nos três bioissorventes em estudo.....</i>	<i>167</i>
<i>Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Cu²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>172</i>
<i>Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Zn²⁺ pelos bioissorventes casca</i>	

<i>de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>173</i>
<i>Tabela 4. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Cu²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>174</i>
<i>Tabela 5. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Zn²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).....</i>	<i>174</i>
<i>Tabela 6. Porcentagens de remoção de Cu²⁺ e Zn²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	<i>176</i>
<i>Tabela 7. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Cu²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (c), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	<i>180</i>
<i>Tabela 8. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Zn²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (c), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	<i>181</i>
<i>Tabela 9. Porcentagens médias de adsorção e dessorção de Cu²⁺ e Zn²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA).....</i>	<i>184</i>
<i>Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cu²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso</i>	<i>185</i>
<i>Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Zn²⁺ pelos bioissorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso</i>	<i>186</i>

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
B	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação pelo modelo de Elovich
b	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo Langmuir
B_d	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
C	biossorvente obtido a partir da casca dos frutos de pinhão manso
CA	carvão ativado
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
E	biossorvente obtido a partir do endosperma das sementes dos frutos de pinhão manso
$E+T$	biossorvente obtido a partir do endosperma mais o tegumento das sementes dos frutos de pinhão manso
$EAA/chama$	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

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar o desempenho de três bioissorventes obtidos a partir da casca dos frutos (bioissorvente C), do endosperma (bioissorvente E) e do endosperma mais tegumento das sementes (bioissorvente E+T) de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) na remoção dos metais cromo (Cr^{3+}), cádmio (Cd^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) de soluções aquosas. Para elucidação das propriedades dos bioissorventes foi realizada a caracterização por espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais. O estudo das condições ideais e dos mecanismos que controlam a adsorção dos metais supracitados pelos bioissorventes foi realizado por meio da influência do pH da solução, da massa dos bioissorventes, do tempo de contato entre a solução e os bioissorventes, da concentração inicial dos metais na solução (isotermas de adsorção) e da temperatura durante o processo adsortivo (termodinâmica). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, de Elovich e de difusão intrapartícula. As isotermas de adsorção foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Realizou-se ainda a comparação dos bioissorventes com carvão ativado, uma vez que este material é o principal adsorvente utilizado em processos de sorção de contaminantes metálicos. Na caracterização dos bioissorventes observou-se que os três materiais apresentam em sua estrutura proteínas, lignina, celulose, hemicelulose, lignocelulose, grupos hidroxílicos, carboxílicos, carbonílicos e fenóis, os quais possibilitam ligações com íons metálicos em solução. Além disto, observou-se que morfologia superficial dos bioissorventes tem aspecto irregular, indicando uma superfície porosa e com boa capacidade adsortiva. Os bioissorventes apresentaram ainda um pH_{PCZ} entre 5 e 6. As condições ideais do processo adsortivo foram: pH da solução de 5,5 para os metais Cr^{3+} e Cd^{2+} e 5,0 para o Cu^{2+} e o Zn^{2+} , 8,0 g L⁻¹ de massa de bioissorvente por volume de solução e um tempo de contato entre os bioissorventes e as soluções contaminadas de 60 min para todos os metais. Os resultados obtidos na cinética de adsorção indicam que para todos os metais em estudo, os bioissorventes apresentaram melhor ajuste pelo modelo de pseudosegunda ordem, indicando a ocorrência de adsorção química. Considerando as capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo matemático de Langmuir, o bioissorvente C apresenta a seguinte ordem de remoção: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ (29,66; 22,11; 14,85 e 11,54 mg g⁻¹); ao passo que para o bioissorvente E a ordem foi: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ (20,47; 19,56; 18,20 e 15,88 mg g⁻¹) e para o bioissorvente E+T obteve-se: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ (34,67; 22,91; 22,88 e 16,67 mg g⁻¹). A aplicação do modelo de Dubinin-Radushkevich demonstrou que a adsorção de todos os metais pelos bioissorventes se dá por quimiossorção, com a ocorrência de mono e multicamadas para o Cr^{3+} e monocamadas para o Cd^{2+} , o Cu^{2+} e o Zn^{2+} . Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que os três bioissorventes oriundos da biomassa de pinhão manso apresentam potencial para a remediação de recursos hídricos contaminados com os metais Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , proporcionando ainda, uma alternativa de uso dos resíduos gerados na produção de biodiesel desta espécie, aumentando a sustentabilidade da sua cadeia produtiva.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, adsorventes naturais, remediação de recursos hídricos, metais, sustentabilidade.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the performance of three biosorbents obtained from the bark of fruit (biosorbent C), the endosperm (biosorbent E) and from the endosperm plus seed coat (biosorbent E + T) of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) in the removal of metals chromium (Cr^{3+}), cadmium (Cd^{2+}), copper (Cu^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) in aqueous solutions. To elucidate the properties of biosorbents, the characterization by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and determination of the point of zero charge (pH_{PCZ}) of the materials was performed. The study of the optimal conditions and mechanisms that control the adsorption of the aforementioned metals by the biosorbents was performed through the influence of the solution pH, the mass of biosorbent, the contact time between the solution and the biosorbent, the initial concentration of metals in solution (adsorption isotherms) and the temperature during adsorptive process (thermodynamics). The adsorption kinetics was evaluated using the mathematical models of pseudofirst and pseudosecond order, Elovich and intraparticle diffusion. The adsorption isotherms were linearized by mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. Was also performed the comparison of the biosorbents with activated charcoal, since this material is the mainly adsorbent used in the sorption process of metallic contaminants. In the characterization of biosorbents was observed that all three materials have a structure with proteins, lignin, cellulose, hemicellulose, lignocellulose, hydroxyl, carboxylic, carbonyl and phenol groups, which enable bonds with metallic ions in solution. Furthermore, it was observed that the surface morphology of the biosorbents has irregular appearance, indicating a porous surface and good adsorptive capacity. The biosorbents show a pH_{PCZ} between 5 and 6. The optimal conditions for the adsorptive process were: pH of 5.5 for the metals Cr^{3+} and Cd^{2+} and 5.0 to Cu^{2+} and Zn^{2+} , 8.0 g L^{-1} of biosorbent mass per volume of solution and a contact time between the biosorbents and the contaminated solutions of 60 min for all metals. The results obtained in the adsorption kinetics indicate that for all metals in the study, the biosorbents showed a better fit by pseudosegunda order model, indicating the occurrence of chemical adsorption. Considering the maximum adsorption capacities obtained by the mathematical model of Langmuir, the biosorbent C presents the following order of removal: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ (29.66; 22.11; 14.85 and 11.54 mg g^{-1}); whereas for the biosorbent E the order was: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ (20.47; 19.56; 18.20 and 15.88 mg g^{-1}) and for the biosorbent E+T it was obtained: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ (34.67; 22.91; 22.88 and 16,67 mg g^{-1}). Regarding the adsorption form, the results showed that for all metals the chemisorption controls the adsorptive process, with the occurrence of mono-and multilayers for Cr^{3+} and monolayers for Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} . Based on the results obtained in this work, it is possible affirm that the three biosorbents derived from the biomass of *Jatropha* have potential for the remediation of water resources contaminated with the metals Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , also providing an alternative use of the waste generated in biodiesel production of this species, increasing the sustainability of their supply chain.

Key-words: Agroindustrial residues, natural adsorbents, remediation of water resources, metals, sustainability.

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta que apresenta grande potencial para a produção de biodiesel em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento de regiões tropicais e subtropicais, podendo ser cultivada em solos pobres, e assim, não competindo nas áreas de produção de alimentos de origem vegetal (BASILI e FONTINI, 2012). Além disto, esta espécie apresenta possibilidades de uso como fitorremediadora de áreas poluídas, aliando a produção de biodiesel e a descontaminação do meio ambiente, promovendo a sustentabilidade ambiental e econômica em locais contaminados (PANDEY et al., 2012). Segundo Silitonga et al. (2011), os plantios de pinhão manso podem produzir até 2000 L ha⁻¹ de óleo por ano, possibilitando assim, a produção de biodiesel em significativa quantidade.

Contudo, conforme salienta Openshaw (2000), nos cultivos de pinhão manso, deve-se promover, além da autossuficiência em energia a partir de combustíveis, a utilização dos produtos secundários da sua cadeia produtiva, sendo que o principal coproduto gerado na produção de óleo de pinhão manso é a torta vegetal, oriunda da biomassa utilizada para extração do óleo. Atualmente a grande maioria da torta de pinhão manso é utilizada como fertilizante orgânico em cultivos agrícolas, com baixo valor comercial (BASILI e FONTINI, 2012).

Neste contexto, surge a possibilidade do uso da torta de pinhão manso como matéria prima na obtenção de biossorbentes para remediação de corpos hídricos contaminados, uma vez que vários trabalhos apresentam resultados positivos com o uso de materiais vegetais e a remoção de contaminantes químicos (PETRONI et al., 2000; YAMAMURA e YAMAURA, 2005; RODRIGUES et al., 2006; BRASIL et al., 2007; SOUSA et al., 2007; GONÇALVES Jr. et al., 2009; MOREIRA et al., 2009; SILVA e FERNANDES, 2010; GONÇALVES Jr. et al., 2013a; GONÇALVES Jr. et al., 2013b; MENEGHEL et al., 2013a; MENEGUEL et al., 2013b; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b; RUBIO et al., 2013c). Não obstante, o uso de coprodutos em processos de adsorção e remoção de contaminantes surge como alternativa aos processos tradicionais, pois estes materiais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e apresentam baixo custo.

A degradação do meio ambiente reflete a cobiça e imprudência do homem, de modo que são cada vez mais frequentes os passivos gerados pela poluição dos recursos naturais.

Diante deste dilema, cabe à pesquisa científica a missão de corrigir, amenizar e evitar as ações poluidoras do ecossistema.

A poluição dos recursos hídricos tornou-se um grande problema para todo o globo terrestre, sendo que, tanto os países desenvolvidos quanto os em desenvolvimento apresentam problemas específicos de contaminação hídrica. No caso dos países desenvolvidos, a poluição das águas superficiais e subterrâneas já é observada há vários anos, a qual é oriunda de atividades industriais, agropecuárias e urbanas desenvolvidas a mais de 200 anos, relacionadas com a ocorrência da revolução industrial. Nos países em desenvolvimento, a poluição hídrica está relacionada com o crescimento demográfico e urbano desordenado e as atividades agropecuárias e industriais, as quais ocorreram com maior intensidade nos últimos 50 anos (HINRICHSEN e TACIO, 2002).

De acordo com Azizullah et al. (2011) a contaminação dos recursos hídricos é ocasionada por diversos agentes, de modo que os principais são os patógenos (bactérias, vírus e protozoários), poluentes inorgânicos (ácidos, bases, sais e metais), cátions e ânions (nitratos, fosfatos, sulfatos, etc.), substâncias radioativas e os compostos orgânicos (óleo, combustíveis e pesticidas).

Desta forma, a possível utilização da torta de pinhão manso na remoção de íons metálicos de soluções aquosas e, portanto, na descontaminação de recursos hídricos, é extremamente importante do ponto de vista ambiental e para a viabilização do cultivo desta espécie. Obtêm-se assim, vantagens de cunho econômico, ambiental e social, devido à agregação de valor a um produto secundário, menor geração de resíduos e a promoção de um meio ambiente mais limpo, fatores de fundamental importância para um desenvolvimento mais sustentável em todo o planeta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)

O pinhão-manso é uma planta da família Euphorbiaceae, pertencente ao gênero *Jatropha* e espécie *Jatropha curcas* L., sendo que a família Euphorbiaceae apresenta ainda algumas espécies mais conhecidas, como a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), a seringueira (*Hevea* sp.) e a mamona (*Ricinus communis* L.).

A origem desta espécie ainda não se encontra totalmente definida, mas estudos indicam que a mesma surgiu na região da América Central e México (ANUÁRIO BRASILEIRO DE AGROENERGIA, 2007; TOMINAGA et al., 2007). De acordo com Brittain e Litaladio (2010), o pinhão manso foi distribuído para outras regiões do mundo por navegadores portugueses, sendo encontrado nas regiões tropicais e subtropicais, com grande presença na Ásia e África, América do Sul e Central. Sendo assim, a maioria dos plantios desta espécie são encontrados no México, Nicarágua, Tailândia, Índia, China e Brasil (OPENSHAW, 2000). Dentro do Brasil, o pinhão manso apresenta-se distribuído por um território bastante vasto, com maior presença nas regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Sul, sendo que os Estados do Paraná e Mato Grosso do Sul possuem a maioria dos cultivos (SATURNINO et al., 2005).

As plantas de pinhão manso apresentam crescimento arbustivo, rápido desenvolvimento e hábito caducifólio, podendo atingir mais de 5 m de altura, dependendo das condições edafoclimáticas, contudo, em cultivos comerciais se faz a condução do porte da mesma para facilitar o processo de colheita dos frutos (Figura 1). Os frutos são do tipo cápsula ovóide trilocular, com 1,5 a 3,0 cm de diâmetro, contendo geralmente três sementes, sendo uma semente por lóculo. As sementes, por sua vez, possuem 1,5 a 2,0 cm de comprimento e 1 a 1,3 cm de largura, apresentam teor de óleo variando entre 33% e 38%, representando entre 53% e 79% do peso do fruto (LAVIOLA e DIAS, 2008). As Figuras 2 e 3 apresentam os frutos e sementes de pinhão manso, bem como suas estruturas.



Figura 1. Estrutura da planta de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) conduzida para facilitar a colheita em cultivos comerciais (FACT, 2010).



Figura 2. Frutos de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) em diferentes estádios de maturação (FACT, 2010).



Figura 3. Casca dos frutos e sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) após colheita.

A literatura relata que a planta de pinhão manso possui a capacidade de se desenvolver em solos pobres, degradados e salinos, sendo tolerante a várias condições de estresse (SEVERINO et al. 2006). Devido a esta capacidade de adaptação, os cultivos de pinhão manso têm sido utilizados para controle de erosão, aumento da infiltração de água, barreira vegetal, demarcação de áreas e fitorremediação de solos, sendo que as plantas desta espécie também são bastante empregadas como suporte de crescimento em cultivos de plantas trepadeiras como a baunilha (BRITTAINE e LUTALADIO, 2010; PANDEY et al., 2012).

O pinhão manso apresenta ainda possibilidade de utilização de várias partes de sua planta como matéria prima para produção de uma vasta quantidade de produtos medicinais, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Usos medicinais de várias partes da planta de pinhão manso

Parte da planta	Uso medicinal
Folhas	Sarna, eczemas, sífilis, limpeza do sangue, dor de cabeça, gripe, tosse e congestão
Caule	Dor de dente, inflamação das gengivas, sangramento das gengivas e periodontitis
Casca do caule	Doenças infecciosas e doenças sexualmente transmissíveis
Seiva	Doenças dermatomucosais
Extrato aquoso de ramos	AIDS e tumores
Extrato da planta	Feridas, alergias, queimaduras, cortes, inflamações e lepra
Folhas e látex	Úlceras refratárias, assepsia das gengivas e controle de hemorragia em cortes e contusões
Látex	Redução do tempo de coagulação sanguínea, feridas na boca, sapinhos, picadas de cobra, infecção de feridas, cicatrização do cordão umbilical de recém nascidos, tosse, feridas na boca e na garganta
Raízes	Inflamações
Frutos	Dor de dente e limpeza do sangue da mãe e do bebê durante a gravidez
Sementes	Tratamento de gota, artrite, icterícia, cicatrização de feridas, fraturas, queimaduras e efeito purgante
Óleo das sementes	Eczemas, doenças de pele, alívio de dores reumáticas e efeito purgante

Fonte: Samy et al. (1998); Osoniyi e Onajobi (2003); Mujumdar e Misar (2004); Kaushik et al. (2007); Coelho-Ferreira (2009).

Apesar do uso medicinal, o óleo vegetal de pinhão manso pode também ser empregado como matéria prima para fabricação de velas e sabão, na indústria de cosméticos e na indústria energética como substituto ao diesel ou extensor deste. Este último uso apresenta implicações importantes relacionadas à demanda de serviços na propriedade rural e na diminuição do uso de combustíveis fósseis, diminuindo os gases de efeito estufa da atmosfera, de modo que os maiores incentivos ao cultivo de pinhão manso estão voltados para a fabricação de biodiesel (FOIDL e KASHYAP, 1999).

2.1.1 Utilização do pinhão manso para fabricação de biodiesel

O pinhão manso demonstra grande potencial para produção de biomassa e geração de energia renovável, pois, conforme salientado anteriormente, apresenta características que possibilitam o seu cultivo em uma vasta gama de ambientes e condições edafoclimáticas, uma vez que são plantas rústicas, perenes, adaptáveis e de baixo custo de produção (TOLEDO et al., 2009). Desta forma, esta cultura vem sendo incentivada e apontada como uma importante alternativa para o fornecimento de óleo para fabricação de biodiesel em vários países, principalmente na agricultura familiar (ARRUDA et al., 2004; PARAWIRA, 2010; AYUDHAYA e GARIVAIT, 2011; SILITONGA et al., 2011; BASILI e FONTINI, 2012; CONTRAN et al., 2013).

A pesquisa indica que os plantios de pinhão manso podem produzir de 1500 até 2000 L ha⁻¹ de óleo por ano, possibilitando assim, a produção de biodiesel em significativa quantidade, de modo que estes valores podem variar em virtude das condições edafoclimáticas, tratos culturais e idade da planta em cada cultivo (ARRUDA et al., 2004; GONÇALVES et al., 2009; SILITONGA et al., 2011). Segundo Durães et al. (2009) os maiores rendimentos da cultura são obtidos com espaçamento entre plantas de 3,0 x 3,0 m e o máximo de produtividade é alcançado quando as plantas atingem quatro anos de idade.

A obtenção de biodiesel do óleo de pinhão manso ocorre após a coleta dos frutos maduros da planta, com a execução de várias etapas processuais, as quais envolvem, geralmente, o descascamento dos frutos, o descascamento das sementes, a extração do óleo, a limpeza do óleo, a transesterificação do óleo e a neutralização do óleo (Figura 4).

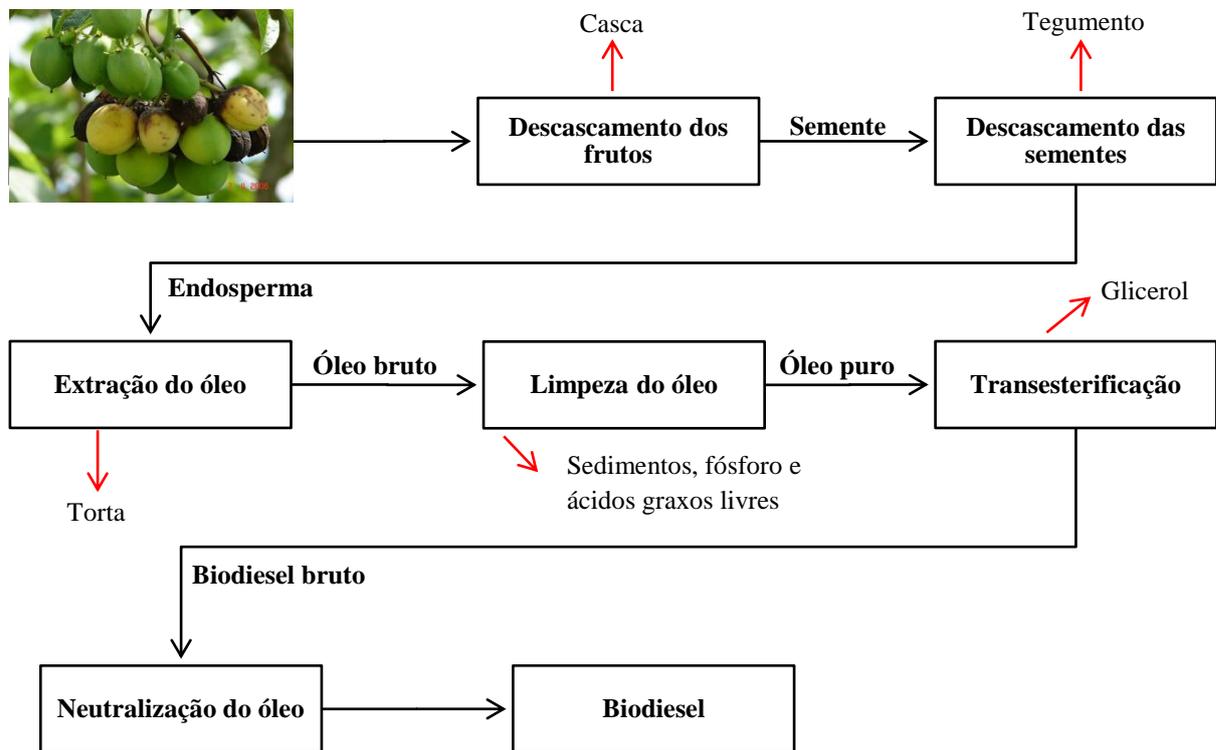


Figura 4. Fluxograma das etapas processuais da produção de biodiesel a partir dos frutos de pinhão manso (Adaptado de CONTRAN, 2013).

O descascamento de frutos de pinhão manso pode ser realizado de forma manual, com um rendimento de 1,8 a 2,0 kg h⁻¹, ou de forma mecânica com um rendimento de 200 a 300 kg h⁻¹, sendo que ao final deste processo obtêm-se dois materiais, a casca dos frutos e as sementes. Assim como para os frutos, o descascamento das sementes (retirada do tegumento) também pode ser realizado de forma manual ou mecanizada, de modo que após esta etapa as sementes serão divididas em endosperma e tegumento (CONTRAN, 2013). Para um maior rendimento no processo de extração do óleo vegetal, é recomendada a secagem do endosperma das sementes (FACT, 2010).

A extração do óleo de pinhão manso pode ser realizada por processos mecânicos ou químicos, sendo que a extração mecânica é realizada com prensas manuais ou automáticas, com eficiência de extração de até 95%, e a extração química é realizada com solventes, sendo o principal o n-hexano (C₆H₁₄), o qual apresenta capacidade de remoção de até 99% do óleo presente nas sementes (FACT, 2010). Cabe ressaltar que a extração por solventes só é viável em larga escala de produção (pelo menos 50 toneladas de óleo por dia), podendo proporcionar grandes impactos ambientais devido a toxicidade dos solventes (ADRIAANS, 2006).

Outro aspecto que merece destaque é que a extração mecânica pode ser realizada tanto nas sementes inteiras (tegumento + endosperma) como apenas com o endosperma das mesmas, ao passo que a extração química apresenta maiores rendimentos quando realizada com o endosperma sem o tegumento (ACHTEN et al., 2008).

Após a extração do óleo vegetal de suas sementes, a torta do pinhão manso apresenta-se rica em proteínas (50 e 64%) e com boas características para utilização como alimento. No entanto, pesquisas demonstram que este material apresenta toxicidade para camundongos (ADAM, 1974), bezerros, ovinos, caprinos (AHMED e ADAM, 1979a; AHMED e ADAM, 1979b), humanos (MAMPANE et al., 1897) e aves (EL BADWI e ADAM, 1992), restringindo em muito o seu uso. Desta forma, torta de pinhão manso obtida nas indústrias de óleo vegetal é utilizada, em sua maioria, como fertilizante ou biomassa para a produção de biogás por meio de digestão anaeróbica (LIMA et al., 2009; YE et al., 2009).

De acordo com Contran (2013), ao se considerar as grandes quantidades de torta de sementes produzidas na extração do óleo vegetal de pinhão manso, é imprescindível que haja uma utilização comercial deste material para que ocorra a viabilidade econômica da cadeia produtiva desta espécie. Sendo assim, os dois principais objetivos dos incentivos aos cultivos de pinhão manso são utilizar estas plantas e seus produtos secundários para um desenvolvimento econômico e rural ambientalmente sustentável e tornar estas áreas auto suficientes em energia, principalmente em relação a combustíveis líquidos, além disto, os cultivos desta espécie devem ser implantados de forma a não competirem por terras com as outras culturas agrícolas da propriedade (OPENSHAW, 2000).

Os principais componentes que promovem a toxicidade da torta de pinhão manso são os ésteres de forbol, a curcuma e os inibidores de tripsina (JONGSCHAAP et al., 2007). Dentre estes componentes, os ésteres de forbol são os mais problemáticos, os quais apresentam propriedades co-carcinogênicas, promovendo o crescimento de tumores quando associados a outras substâncias carcinogênicas (FACT, 2010). Alguns pesquisadores vêm trabalhando em uma maneira barata e eficiente de degradar estes compostos, de modo que os principais resultados neste sentido foram obtidos com o tratamento da torta a 260 °C (RIBEIRO et al., 2010) ou exposição da torta a luz, uma vez que os ésteres de forbol são fotodegradáveis e sensíveis a oxidação (RUG e RUPPEL, 2000), contudo ainda não existe um método de tratamento eficiente e completo.

2.2 Recursos hídricos

A água ocupa aproximadamente três quartos da superfície do planeta Terra, apresentando-se como o constituinte inorgânico mais abundante da matéria viva (SPERLING, 2006). Apesar de ocupar uma grande quantidade da superfície terrestre, a maior parte da água existente em nosso planeta se encontra nos mares e oceanos, sendo, portanto, inutilizável para a grande maioria das atividades antrópicas. Com relação à água doce, os maiores reservatórios superficiais (rios e lagos) e subterrâneos encontram-se nas regiões tropicais e em locais de baixa densidade demográfica, o que também acarreta em baixa possibilidade de utilização (HINRICHSEN e TACIO, 2002).

De acordo com Sperling (2006) existem cerca de 1370,12 bilhões de km³ de água salgada nos oceanos e aproximadamente 0,09 bilhões de km³ de água doce em lagos e rios. A água doce equivale a menos de 3% de toda a água do mundo, sendo que destes 3%, a maioria (2,5%) encontra-se congelada nos pólos terrestres, restando apenas 0,5% da água disponível em nosso planeta para as atividades humanas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2006). As Tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, a localização da água doce existente no planeta Terra e a distribuição das águas doces superficiais nos continentes terrestres, com destaque para o continente americano e o Brasil.

Tabela 2. Localização e quantidade de água doce disponível no planeta Terra

Localização	Quantidade de água (km ³)
Aquíferos subterrâneos	10.000.000
Atmosfera	119.000
Lagos naturais	91.000
Instalações de armazenamento	5.000
Rios	2.120

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (2006).

Na Tabela 2 pode-se observar que a grande maioria da água doce disponível para os seres humanos se encontra em aquíferos subterrâneos, ao passo que os rios possuem a menor parcela da água doce do planeta.

O Brasil ocupa lugar de destaque na distribuição de água doce superficial de nosso planeta, possuindo 13,8% do mundo, 34,9% da América e 56,9% da América do Sul (Tabela 3). Sendo que, do total brasileiro, 68% da água doce superficial se encontra no Norte, 16% no Centro-Oeste, 7% no Sul, 6% no Sudeste e 3% no Nordeste (AGÊNCIA NACIONAL DE

ÁGUAS, 2006). Cabe salientar ainda, que 70% da água doce superficial do Brasil encontra-se na região amazônica, a qual é habitada por apenas 5% da população brasileira.

Tabela 3. Distribuição da água doce superficial no planeta Terra, na América e a participação do Brasil no total

Planeta Terra	
África	9,7%
Américas	39,6%
Ásia	31,8%
Europa	15%
Oceania	3,9%
Participação do Brasil no mundo	13,8%
Continente Americano	
América Central	6,5%
América do Norte	32,2%
América do Sul	61,3%
Participação do Brasil na América	34,9%
Participação do Brasil na América do Sul	56,9%

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (2006).

A água é um recurso essencial à vida e ao meio ambiente, sendo utilizada em praticamente todas as atividades antrópicas, podendo-se considerar a mesma como o componente do ecossistema de maior valor para a humanidade, a qual deve ser preservada e protegida a qualquer custo (GRASSI, 2001). O crescimento populacional e o uso da água estão intimamente conectados, onde a disponibilidade de água limita quantas pessoas uma determinada área consegue suportar, de modo que um dos principais usos da água, neste caso, será para a produção de alimentos (HINRICHSEN e TACIO, 2002).

Um fato que demonstra a condição essencial da água no desenvolvimento demográfico humano é o de que as primeiras grandes cidades surgiram sempre próximas a cursos de água (GRASSI, 2001). Sendo que, conforme se desenvolveram métodos de transporte da água para outros locais, as cidades foram se distanciando dos pontos de captação (ZANINI, 2000). De modo geral, pode-se afirmar que o desenvolvimento tecnológico da sociedade e das atividades antrópicas só foi possível com a utilização de grandes quantidades de água, a qual tem papel fundamental nas atividades agrícolas, industriais e urbanas, sendo

que, dependendo da atividade, a qualidade da água consumida e retornada ao ambiente apresentará diferentes níveis (SETTI et al., 2000).

Apesar da importância fundamental da água, o seu uso indiscriminado e o grande número de poluentes despejados neste recurso podem acarretar em sérios problemas de falta de água, de modo que, em 2002, Hinrichsen e Tacio (2002) já alertavam que em menos de 30 anos, cerca de 50 países poderiam enfrentar grave escassez de água, afetando mais de 3,3 bilhões de pessoas, ou seja, aproximadamente 40% da população mundial. Estes autores ainda citam que, de acordo com o Banco Mundial, a falta de água será um dos fatores de maior limitação do desenvolvimento econômico das nações nas próximas décadas.

2.3 Poluição dos recursos hídricos

A poluição da água está diretamente relacionada com as atividades antrópicas que utilizam este recurso natural. Ao se observar o histórico dos seres humanos em nosso planeta, fica claro que desde o momento em que o homem tornou-se hábil e desenvolveu técnicas de uso dos recursos naturais, houve uma tendência contrária à manutenção do equilíbrio ambiental, com um esbanjamento de energia e aumento desenfreado da densidade populacional (MORAES e JORDÃO, 2002).

De acordo com Zanini (2000), a poluição hídrica aumenta de uma forma muito mais rápida que a atmosférica, onde o número de compostos nocivos encontrados na água é muito maior que os encontrados no ar. Os tipos de poluentes encontrados na água variam conforme o uso desta, de modo que na Tabela 4 apresentam-se as principais atividades poluidoras das águas, bem como a condição de captação e após a utilização por estas atividades.

Considerando os impactos causados em recursos hídricos pela poluição, os aspectos de qualidade e quantidade estão intimamente conectados. A quantidade de água tem relação direta com a existência e o tamanho do impacto, de modo que, quanto maior a quantidade de água no recurso hídrico, menor serão os impactos causados pelo contaminante, uma vez que a diluição deste no recurso como um todo, já a qualidade tem relação com as características físicas, químicas, biológicas e estéticas (odor e aparência) da água (SETTI et al., 2000). Contudo, uma alta quantidade de água não deve ser considerada como uma característica que permita o lançamento ou aporte de poluentes em maior quantidade nos recursos hídricos, sendo necessária, em qualquer situação, se realizar o tratamento dos efluentes contaminados.

Tabela 4. Principais atividades antrópicas que utilizam a água

Atividade	Tipo de utilização	Condição na captação	Condição após a utilização
Abastecimento urbano	Abastecimento doméstico, industrial, comercial e público	Água de alta qualidade, com alto custo de tratamento	Poluição por resíduos orgânicos e agentes bacteriológicos
Abastecimento industrial	Atividades sanitárias, processamento de materiais, incorporação ao produto, refrigeração e geração de vapor	Água de alta a média qualidade	Poluição por resíduos orgânicos, agentes bacteriológicos e substâncias tóxicas
Agropecuária	Irrigação e criação de animais	Água de qualidade média	Poluição por agrotóxicos, nutrientes, metais e agentes bacteriológicos

Fonte: Setti et al. (2000).

Muitas substâncias causam a poluição da água, as quais podem ser classificadas em diferentes grupos. Neste sentido, os principais grupos de agentes poluidores são os patógenos (bactérias, vírus e protozoários), os poluentes inorgânicos (ácidos, sais, íons metálicos), os poluentes orgânicos (óleos, combustíveis e pesticidas) e as substâncias radioativas (AZIZULLAH et al., 2011).

2.3.1 Poluição dos recursos hídricos com metais

A expressão “metal pesado” ou “elemento traço” se aplica aos elementos químicos que tem peso específico maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. Dentre os micronutrientes, aparecem vários metais pesados que podem ser classificados como essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo e Zn), sendo indispensáveis para o desenvolvimento dos seres vivos; benéficos (Co, Ni e V), que colaboram com o desenvolvimento dos seres vivos, mas sua falta não é considerada um fator limitante e os não essenciais ou tóxicos (As, Cd, Cr, Hg e Pb), que são prejudiciais aos seres vivos (GONÇALVES Jr. et al., 2000, DUFFUS, 2002). Cabe ressaltar que mesmo os elementos essenciais, como o Mn, o Zn e o Cu, também podem apresentar riscos aos seres vivos em concentrações elevadas (BAIRD, 1999; GONÇALVES Jr. et al, 2009).

Os metais entram no ecossistema de forma natural por meio do intemperismo das rochas e atividade vulcânica, de modo que, nestes casos, as concentrações dos metais são geralmente baixas e inofensivas, porém, com maior potencial contaminante quando os mesmos dissolvem-se na água (AGUIAR e NOVAES, 2002). As atividades antrópicas

também possibilitam a entrada de metais no ecossistema, com destaque para as atividades de mineração (carvão e jazidas minerais), industriais, agropecuárias e urbanas (efluentes municipais) (GUILHERME et al., 2005), sendo que as atividades antrópicas apresentam maior potencial de contaminação dos recursos hídricos em comparação com os aportes naturais.

Quando presentes em corpos hídricos, os metais apresentam o fenômeno denominado de Amplificação Biológica, o qual ocorre devido a estes elementos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, acarretando no seu acúmulo de maneira significativamente alta nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (ALESSANDRETTI et al., 2005; XIAO et al., 2012). Desta forma, a contaminação dos recursos hídricos por metais é um dos principais problemas ambientais, tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento, de modo que este tipo de impacto tem gerado grande preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição (OLIVEIRA et al., 2001; GAO e CHEN, 2012).

Ao serem dissolvidos na água os metais podem apresentar-se como íons simples (com maior potencial de adsorção, bem como de entrada na cadeia trófica) ou complexados (na forma de quelatos organometálicos não ionizados ou complexados) (TOREM et al., 2005).

2.3.1.1 Cádmio (Cd)

Em temperatura ambiente (25 °C) o Cd se apresenta no estado sólido, o qual possui número atômico 48 e massa atômica de 112,41 g. 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 (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

A utilização de Cd tornou-se expressiva somente a partir do século passado, de modo que este metal é utilizado em uma grande variedade de processos modernos, como a produção de baterias, pigmentos, plásticos e pesticidas agrícolas (YAVUZ et al., 2007). O Cd é gerado ainda como subproduto da mineração e produção de Zn, Cu e Pb (ICdA, 2001). Para os seres humanos, um dos principais riscos associados ao Cd é o consumo de água potável contaminada com este metal, seja por consumo *in natura* ou na utilização de água na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos (BEDOUI et al., 2008).

O Cd é considerado como a sétima substância química de maior periculosidade em todo o planeta, apresentando, nos seres humanos, vários efeitos deletérios e afetando vários sistemas, como o cardiovascular (coração e vasos sanguíneos), o gastrointestinal (digestivo), o neurológico (sistema nervoso), o renal (sistema urinário e rins), o reprodutivo (testículos,

pênis, útero, ovário e vagina) e o respiratório (desde o nariz até os pulmões), com efeitos no desenvolvimento dos órgãos, de maneira geral, durante períodos em que órgãos estão em desenvolvimento, sendo considerado ainda como um poderoso agente cancerígeno (ATSDR, 2013).

A entrada de Cd nos recursos hídricos ocorre a partir de uma variedade de fontes antropogênicas, incluindo a mineração de metais não ferrosos e fundição (a partir de águas de drenagem mineira, águas residuais, bacia de rejeitos de descarga, escoamento das águas pluviais das áreas de minas), operações de galvanoplastia, fertilizantes, plantas de tratamento de esgoto, aterros e depósitos de resíduos perigosos (ATSDR, 2008).

A remediação de corpos hídricos contaminados com Cd deve considerar vários fatores, porém, a solubilidade e os compostos de Cd formados no meio aquoso podem ser considerado como principais, sendo que estes fatores são diretamente influenciados pelo pH da solução aquosa (MULLIGAN et al., 2001). Neste sentido, a Figura 5 apresenta a solubilidade e as formas químicas de Cd em função do pH da solução aquosa, onde pode-se observar que o íon Cd^{2+} , que é a forma de Cd adsorvida, encontra-se na faixa de pH entre 0 e 9, ocorrendo, acima deste último valor, a presença de Cd em formas insolúveis na forma de óxidos.

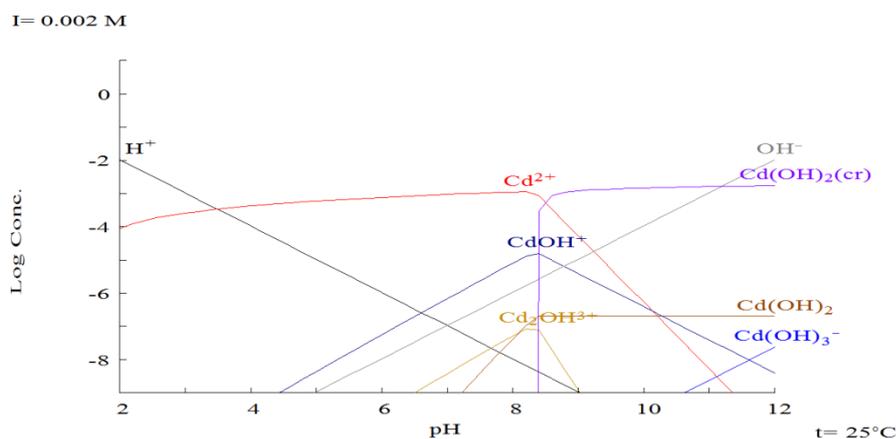


Figura 5. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Cd. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).

A legislação brasileira regulamenta os valores máximos permitidos de Cd em águas pela Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) e pela Portaria

2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), onde a primeira permite uma quantidade de até 0,01 mg L⁻¹ de Cd e a segunda normativa um teor de até 0,005 mg L⁻¹ de Cd.

2.3.1.2 Cromo (Cr)

O Cr é um elemento químico que apresenta diferentes estados de oxidação (Cr²⁺, Cr³⁺ e Cr⁶⁺), porém suas formas mais importantes são a hexavalente (Cr⁶⁺) que possui alto potencial de toxicidade e a trivalente (Cr³⁺) que é considerada como bioativa, uma vez que a presença de Cr³⁺ na dieta de animais e humanos é importante, pois está relacionada com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas (MATOS et al., 2008). Contudo, o Cr³⁺ também possui propriedades tóxicas, podendo causar severos danos ao corpo humano, principalmente nas hemácias (SUWALSKY et al., 2008).

No meio ambiente, alguns microrganismos promovem a redução do Cr⁶⁺ para Cr³⁺, que precipita-se como Cr(OH)₃ e Fe_xCr_{1-x}(OH)₃, podendo ainda formar quelatos com moléculas orgânicas tornando-se, desta forma, pouco móvel no ecossistema. Já o Cr⁶⁺, quando não reduzido a Cr³⁺, apresenta grande mobilidade no ecossistema, sendo prontamente solúvel e tóxico para plantas, animais e seres humanos (MELO et al., 2007).

O uso de Cr nas atividades humanas está diretamente relacionado com as indústrias siderúrgicas como aditivo para resistência à corrosão em ligas metálicas, indústrias de pigmentação (tintas), no curtimento de couro, tratamento de madeira, em processos eletroquímicos em torres de resfriamento (CERVANTES et al., 2001; ATSDR, 2009).

Segundo Dal Bosco (2007), os compostos de Cr produzem vários danos a saúde, como dermatite alérgica, ulcerações na pele, perfuração do septo nasal, lesões bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais, além de causar câncer. Pelo fato de possuir diferentes estados oxidativos, o Cr apresenta diferentes valores de dose letal, de modo que para o Cr⁶⁺ os valores ficam entre 50 e 100 mg kg⁻¹ e para o Cr³⁺ a dose letal se encontra entre 1900 e 3300 mg kg⁻¹ (FROIS et al., 2011).

Pelo fato de que neste estudo foi avaliada a remoção de Cr³⁺ de soluções aquosas, a Figura 6 apresenta as formas químicas de Cr em função do pH da solução, onde pode-se observar que até o pH 4 ocorre predominância do Cr³⁺, ao passo que em valores acima de 4 haverá a formação de compostos de óxidos de Cr, os quais são insolúveis e geralmente precipitam-se no fundo da solução.

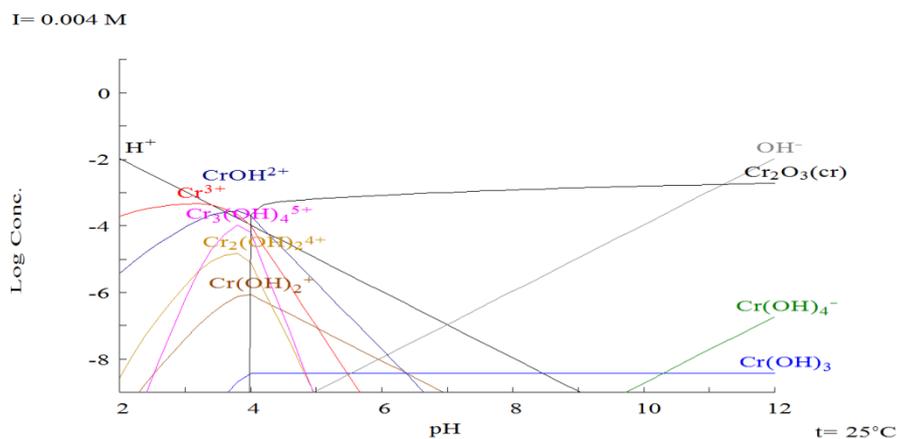


Figura 6. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Cr. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH,2004).

A legislação brasileira existente limita a concentração de Cr em águas sem a distinção do seu estado de oxidação, ou seja, os valores permitidos consideram a quantidade de Cr total na água. Neste sentido, tanto a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) quanto a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), permitem a presença de até $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr em águas.

2.3.1.3 Cobre (Cu)

O Cu, apesar de ser um metal pesado, atende aos critérios de essencialidade para as plantas e microorganismos, sendo classificado como um micronutriente (SODRÉ et al., 2001). Este metal é essencial para a saúde humana e está presente em todos os tecidos humanos, em diversos fluidos, em aminoácidos, em ácidos gordos e em vitaminas, sendo necessário ainda para vários processos metabólicos (LIMA et al., 2006).

Este metal é um dos poucos que ocorrem na natureza em estado puro e, com exceção da prata (Ag), é considerado o que melhor conduz eletricidade dentre os metais. O Cu destaca-se também por sua elevada condutividade térmica, sendo principalmente utilizado para a produção de fios e cabos de eletricidade e em ligas metálicas como o latão e o bronze (ALMEIDA NETO, 2011). Níveis tóxicos de Cu ocorrem naturalmente em alguns solos, enquanto outros podem conter altos níveis de Cu, como resultado da liberação antropogênica de materiais contaminados no meio ambiente por meio de mineração, fundição, indústria e agropecuária (YRUELA, 2005).

O excesso de Cu pode ser tóxico para os seres humanos, uma vez que o metal tem afinidade com grupos SH de muitas proteínas e enzimas associadas a doenças, como a epilepsia, o melanoma e a artrite reumatóide, sendo que o Cu pode também se alojar no cérebro, fígado e estômago, apresentado como sintomas a úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais, além da perda de palatabilidade (LIMA et al. 2006; ALMEIDA NETO, 2011). Atualmente, este metal ocupa a posição 125 na lista prioritária de substâncias perigosas (ATSDR, 2013).

O pH também afeta as formas químicas de Cu em solução, como se observa na Figura 7. Para este metal, valores pH abaixo de 5,5 proporcionam a presença de Cu^{2+} , sendo que em pH superior a este valor, haverá a predominância de Cu na forma de óxido insolúvel, acarretando em precipitação e baixa adsorção.

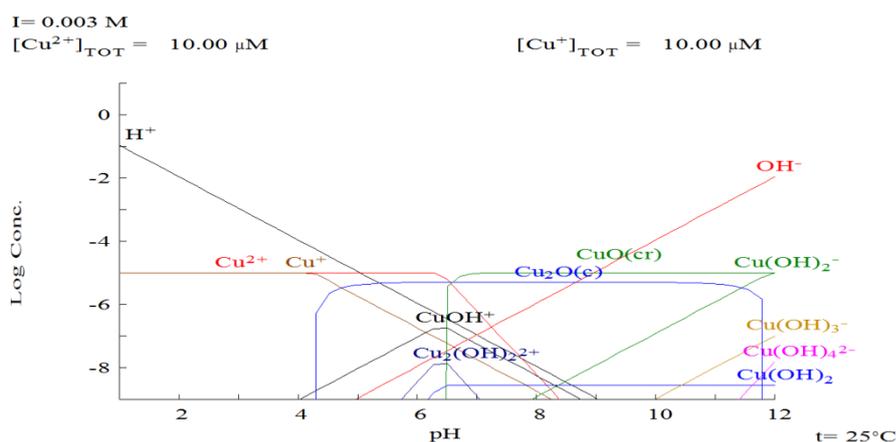


Figura 7. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Cu. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).

Os valores máximo permitidos de Cu em águas, de acordo com a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) e a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) são, respectivamente, 0,013 e 2,0 mg L^{-1} de Cu.

2.3.1.4 Zinco (Zn)

O Zn é um dos elementos químicos mais comuns da natureza, sendo utilizado em várias atividades industriais, como a de siderurgia (galvanização e aço), de baterias, de pneus (catalisador na vulcanização da borracha), farmacêutica e cosmética (óxido de Zn), agrícola

(fertilizantes) e de pigmentação (produção de tintas), atuando ainda como agente precipitante em soluções de cianeto de prata e ouro (HOMEM, 2001).

A larga utilização de Zn gera grandes quantidades de efluentes contaminados com este metal, com destaque para as atividades siderúrgicas, de mineração, petroquímicas e de fertilizantes (TOREM e CASQUEIRA, 2003). Os compostos de Zn mais comumente encontrados em depósitos de resíduos perigosos incluem o cloreto de Zn ($ZnCl_2$), o óxido de Zn (ZnO), o sulfato de zinco ($ZnSO_4$) e sulfureto de zinco (ZnS) (ATSDR, 2013).

Na natureza, o Zn pode se ligar a compostos orgânicos, inorgânicos e a partículas suspensas no ar ou água, de modo que a principal forma de transporte de Zn de áreas contaminadas para o ambiente ocorre por meio da sua associação a estas partículas suspensas (HOMEM, 2001).

O Zn é um elemento essencial aos seres vivos, de modo que em humanos sua necessidade está relacionada com mais de 200 metaloenzimas que requerem este metal como cofator e em importantes processos metabólicos, como a divisão celular, expressão genética, transcrição genética e morte celular (DUARTE e PASQUAL, 2000, LUNA et al., 2010). Entretanto, apesar de sua essencialidade, em altas concentrações, o Zn pode causar efeitos prejudiciais ao organismo humano, como enjojo, vômitos, diarreia, irritação na pele, anemia e esterilidade, afetando ainda os sistemas respiratório (do nariz aos pulmões), gastrointestinal (digestivo) e sanguíneo (formação de sangue) (SEOLATTO, 2008; ATSDR, 2013).

A Figura 8 apresenta a solubilidade e as formas químicas de Zn que ocorrem em soluções aquosas em função do pH, podendo-se observar que o íon Zn^{2+} , que é a forma deste metal mais solúvel e passível de ser adsorvida, encontra-se predominantemente na faixa de pH entre 0 e 7,2, de modo que acima de 7,2 haverá predominância de Zn em compostos insolúveis na forma de óxidos.

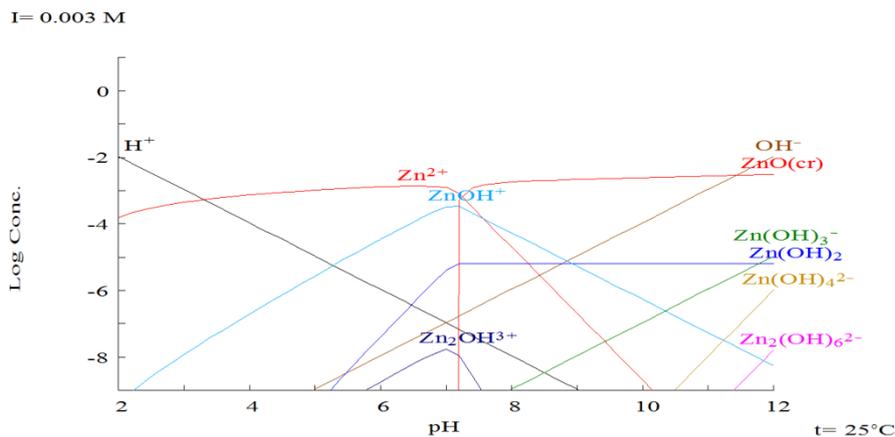


Figura 8. Diagrama de equilíbrio químico para o metal Zn. Software Hydra/Medusa (PUIGDOMENECH, 2004).

Atualmente a concentração máxima de Zn em águas permitida pela legislação brasileira é de 5 mg L^{-1} , sendo que este valor é definido tanto pela Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) quanto pela Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

2.4 Adsorção

A adsorção é um processo que utiliza a capacidade de determinados sólidos (adsorventes) em acumular substâncias específicas (adsorvatos, solutos ou adsorbatos) de uma fase fluida em sua superfície, sendo que este processo de separação é seletivo, acarretando na necessidade de afinidade do sólido pelos componentes a serem removidos da solução (TREYBAL, 1988).

De acordo com BUTT et al. (2006) o desequilíbrio das forças superficiais que existem no adsorvente possibilita a presença de cargas (positivas ou negativas) que possibilitam a ocorrência do fenômeno adsorativo, de modo este processo apresenta sete possíveis etapas, as quais compreendem:

- Difusão do adsorvato até a superfície do adsorvente;
- Difusão do adsorvato para dentro da estrutura (poros) do adsorvente;
- Adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente;
- Rearranjo ou reação química na camada adsorvida;
- Dessorção do adsorvente;
- Difusão do adsorvato para fora dos poros do adsorvente;

g) Difusão do adsorvato para o fluido líquido ou gasoso.

O processo de adsorção pode ser classificado como químico e/ou físico, dependendo da natureza das forças superficiais (NUNES, 2008). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (HO 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, existindo ainda a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990). A Tabela 5 apresenta, de maneira resumida, as principais diferenças entre a adsorção física e química.

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

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (CROW, 1994; MELO, 2009).

Tabela 5. Principais características dos processos físicos e químicos de adsorção

Adsorção física	Adsorção química
Significante a baixas temperaturas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Lenta, ativada e irreversível
Não específica	Altamente específica
Ocorrem em mono ou multicamada	Ocorre somente em monocamada
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)

Fonte: Domingues (2005).

A adsorção vem sendo empregada com sucesso nos últimos anos para a remoção efetiva de poluentes em soluções gasosas e líquidas, sendo que a grande vantagem que este

processo possui, em comparação a outros sistemas de remoção de contaminantes, é o fato de que há uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (FEBRIANTO et al., 2009). Além disto, a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de operação. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade, longa vida e que esteja disponível em grandes quantidades e a um baixo custo (FIGUEIREDO et al., 2000).

Os adsorventes mais utilizados atualmente nos processos de adsorção são as resinas de troca iônica e o carvão ativado, porém seu alto custo e dificuldade de regeneração muitas vezes inviabilizam sua utilização. Neste sentido, para a melhor utilização desta técnica, se faz necessária a obtenção e o desenvolvimento de novos adsorventes potencialmente mais eficientes, de baixo custo e abundantes, de modo que os principais compostos estudados para este propósito são os adsorventes de origem natural (BARROS, 2012).

Outro fato importante do processo adsorativo, é o de que são vários os fatores que o afetam, de modo que os principais são a estrutura ou natureza do adsorvente, natureza do adsorvato, pH do sistema adsorvente/adsorvato, agitação do sistema adsorvente/adsorvato, quantidade de adsorvente, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, concentração inicial do adsorvato e a temperatura do sistema adsorvente/adsorvato (HAGHSERESHT et al., 2002).

2.4.1 Estrutura ou natureza do adsorvente

A estrutura do adsorvente relaciona-se com os seus grupos funcionais e como eles podem influenciar no processo adsorativo, de modo que são estes compostos que irão promover as interações eletrostáticas e/ou a formação dos complexos com os adsorvatos. Deste modo, os principais grupos funcionais existentes em materiais naturais que possibilitam a adsorção são as carbonilas, carboxilas, aminas, amidas, hidroxilas e fosfatos, os quais fazem parte de macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas (MEZZARI, 2002).

Sendo assim, a identificação desses grupos funcionais, por meio de técnica como espectroscopia do infravermelho, se torna extremamente importante para elucidar os mecanismos responsáveis pela interação dos adsorvatos na estrutura do adsorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008; RODRIGUES et al., 2006).

Outro aspecto importante da estrutura do adsorvente é a sua morfologia, a qual tem relação direta com a área superficial específica e o número de poros do material, onde a área

superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido enquanto a estrutura dos poros determina as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005).

2.4.2 Natureza do adsorvato

A natureza do adsorvato relaciona-se com o raio iônico, eletronegatividade e o potencial de hidrólise (solubilidade) destes compostos (MIMURA et al., 2010).

Para que ocorra o processo de adsorção, o soluto deve estar diluído no meio para então ser atraído pela estrutura do adsorvente por meio da difusão, sendo assim, quanto maior for a solubilidade do adsorvato, maior será o seu aporte para o adsorvente e conseqüentemente, maior será a adsorção (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011).

O raio iônico influencia na difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente, ou seja, seu interior, de modo que quanto menor for o raio iônico do material a ser adsorvido, maior será a adsorção (MEZZARI, 2002). Com relação a eletronegatividade, essa propriedade está relacionada à atração entre os elétrons e o núcleo de uma espécie, sendo que essa grandeza, está intimamente relacionada ao tamanho do raio iônico, uma vez que quanto menor o tamanho do átomo, maior é a força de atração entre os elétrons e o núcleo, pois a distância entre eles será menor (BARROS, 2012). Portanto, quanto maior a eletronegatividade, maior a afinidade entre os íons metálicos e o adsorvente (SAG et al., 2002).

Deve-se ressaltar que os adsorventes possuem diferentes capacidades máximas de adsorção e, portanto, as propriedades do adsorvato podem promover o aumento da adsorção somente até a saturação do adsorvente, ou seja, a capacidade de adsorção depende tanto da natureza do adsorvato quanto do adsorvente.

2.4.3 pH do sistema adsorvente/adsorvato

O pH pode ser considerado como o parâmetro mais importante a ser avaliado na adsorção de íons metálicos, uma vez que ele afeta diretamente a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorvatos (AYYAPPAN et al., 2005).

Neste sentido, valores baixos de pH podem causar a protonação dos sítios ativos e, conseqüentemente, a competição entre os cátions e os íons metálicos pelos sítios de adsorção (SCHIMMEL, 2008; FAROOQ et al. 2011). Em contrapartida, em valores de pH altos haverá uma baixa disponibilidade dos íons metálicos devido à formação de complexos de hidróxidos,

carbonatos e complexos orgânicos que tendem precipitar no fundo da solução (FAROOQ et al., 2011).

A precipitação do metal provoca turbidez na solução e impossibilita as interações entre os grupos funcionais presentes no adsorvente e os íons em solução (FAROOQ et al., 2011). Isso geralmente conduz a um erro de interpretação por parte de alguns autores, os quais associam a eficiência da remoção do íon metálico da solução aquosa ao processo de adsorção (MOREIRA et al., 2009).

Ressalta-se ainda que, no caso de adsorvente naturais, valores extremos de pH podem proporcionar danos na estrutura do material, acarretando em distorção celular e significativa perda de massa (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Pelo fato do pH do meio interferir nas cargas dos sítios ativos do adsorvente, torna-se importante o estudo desta característica por meio da determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material, o qual fornece informações sobre em que valores de pH ocorrerá predomínio de cargas positivas ou negativas (MIMURA et al., 2010). De modo que, em valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} haverá o predomínio de cargas positivas, favorecendo a adsorção de ânions e para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} ocorrerá o predomínio de cargas negativas, possibilitando uma maior adsorção de cátions (PEREIRA et al., 2001).

2.4.4 Agitação do sistema adsorvente/adsorvato

A agitação ideal de um sistema de adsorção sólido-líquido possibilita redução da resistência da camada periférica que cerca a partícula do adsorvente e aumenta a mobilidade do sistema, o que ocasiona o aumento na taxa de adsorção (EL-GEUNDI, 1991). Sendo que o processo de adsorção pode ser prejudicado tanto por altas quanto por baixas velocidades de agitação.

Nesse contexto, altas velocidades de agitação proporcionam pouco tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato acarretando em baixa adsorção. Em contrapartida, velocidades de agitação muito reduzidas promovem um baixo contato do adsorvente com a solução, uma vez que o mesmo tende a se acumular no fundo da solução ao invés de se espalhar nesta, ocultando vários sítios ativos do adsorvente (ANWAR et al., 2010).

Sendo assim, a velocidade de agitação do sistema adsorvente/adsorvato deve ser suficiente para que todos os sítios ativos do adsorvente entrem em contato com o adsorvato, porém, ela deve permitir que haja tempo suficiente para que a adsorção ocorra.

2.4.5 Quantidade de adsorvente

A quantidade de massa do adsorvente influencia fortemente o processo adsorptivo, uma vez que este parâmetro determina a capacidade de adsorção de um adsorvente para uma dada concentração inicial de adsorbato (SAHA et al., 2010).

O aumento na quantidade de massa do adsorvente, de forma geral, promove maior adsorção de íons metálicos devido ao aumento da superfície total do adsorvente, que por sua vez, aumenta o número de sítios ativos disponíveis (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006). Contudo, com o uso de quantidades de massa do adsorvente elevadas, poderá ocorrer à agregação de partículas do adsorvente, o que diminui a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção (KUMAR e PORKODI, 2007). Por outro lado, baixas quantidades de massa do adsorvente acarretam em menores taxas de adsorção, uma vez que a saturação do adsorvente é logo atingida (ESPOSITO et al., 2001).

Desta forma, torna-se importante o estudo para obtenção da quantidade ideal de massa do adsorvente em função do volume de solução e da concentração do adsorbato, de modo a possibilitar o conhecimento da capacidade de remoção do material por unidade de massa (MONTANHER et al., 2005).

2.4.6 Tempo de contato entre adsorvente e adsorbato

Durante o processo de adsorção, o adsorbato vai preenchendo os sítios ativos do material adsorvente até o seu limite, sendo que após isto acontecer, obtêm-se o equilíbrio do sistema, o qual pode ser associado ao tempo ótimo de contato entre os dois (FAROOQ et al., 2011). Neste ponto, a quantidade de solutos adsorvida atinge a estabilidade e um maior tempo de contato não proporcionará um aumento na adsorção.

O estudo do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato também possibilita o conhecimento da cinética de adsorção, que por sua vez, fornece importantes informações a respeito dos mecanismos de adsorção (SINGH et al., 2001). A cinética de adsorção ocorre através de 4 etapas, as quais são (DOGAN et al., 2004):

- a) Transporte do soluto do filme da solução para a superfície do adsorvente;
- b) Difusão do soluto através da película de fluido que envolve a superfície do adsorvente;
- c) Adsorção do soluto em um sítio ativo sobre a superfície do adsorvente;
- d) Difusão intra-partícula do soluto no interior dos poros do adsorvente.

De maneira geral, a cinética de adsorção é rápida no início do processo adsorptivo pelo fato de que a adsorção ocorre principalmente na superfície externa do adsorvente, tornando-se lenta quando ocorre a entrada do adsorvato na superfície interna do adsorvente (BARROS, 2012).

O estudo das etapas da cinética de adsorção possibilita a determinação do mecanismo de transporte do adsorvato até o sítio ativo do adsorvente, sendo que para este estudo, existem diversos modelos matemáticos, podendo-se considerar como principais os modelos de Lagergren de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, o modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula (FAROOQ et al., 2011). Os modelos cinéticos de adsorção serão apresentados e descritos no item 2.6.

2.4.7 Concentração inicial do adsorvato

A concentração do soluto influencia, logicamente, na quantidade de adsorvatos disponíveis para adsorção pelo adsorvente, de modo que a eficiência de remoção dos adsorvatos pelo adsorvente é reduzida quando aumenta-se a presença do primeiro, pois, ao se utilizar a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (VOLESKY, 1990; SEKHAR et al., 2003). Desta forma, quanto maior for a concentração do adsorvato na solução, menor será a massa que uma quantidade fixa de adsorvente pode remover (VOLESKY, 1990).

Os experimentos com diferentes concentrações iniciais do adsorvato fornecem importantes informações a respeito da capacidade de adsorção do adsorvente e dos parâmetros que governam o processo adsorptivo, sendo que o seu estudo é realizado por meio das isotermas de adsorção, as quais serão comentadas com maior ênfase no item 2.7.

2.4.8 Temperatura do sistema adsorvente/adsorvato

A temperatura modifica o processo adsorptivo alterando a espontaneidade do processo e as forças que interagem na adsorção do adsorvato aos sítios ativos do adsorvente, influenciando na estabilidade dos metais em solução e dos complexos metal-adsorvente formados, sendo utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção (SCHIMMEL, 2008; MACK et al., 2007).

O aumento ou diminuição da temperatura pode proporcionar alterações na quantidade de metal adsorvido pelo adsorvente, uma vez que a mudança na temperatura das soluções metálicas pode alterar a estrutura físico-química dos adsorventes, elevando ou diminuindo, o número de sítios ativos disponíveis para adsorção, afetando ainda a constante

de velocidade de adsorção (KEFALA et al., 1999; FAROOQ et al., 2011). Neste sentido, um aumento na temperatura pode ocasionar o aumento de energia cinética, da mobilidade das moléculas do adsorvato e um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, alterando ainda a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, sendo assim, a alteração na temperatura do processo adsorptivo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção do material adsorvente (JIMENEZ et al., 2004).

O estudo do efeito da temperatura é realizado pela termodinâmica do processo de adsorção, a qual será discutida no item 2.9.

2.5 Adsorventes

Os compostos denominados adsorventes podem ser definidos como materiais porosos que têm uma área superficial elevada para uma dada massa, os quais podem ser de origem natural ou sintética (SCHIMMEL, 2008). As principais características de um bom material adsorvente são a presença de sítios ativos com capacidade de adsorção, elevada área superficial (normalmente entre 300 a 1200 m² g⁻¹) e porosidade (TEIXEIRA, 2001).

Conforme relatado anteriormente, os principais sítios ativos responsáveis pelo processo de adsorção em materiais naturais são as carbonilas, carboxilas, aminas, amidas, hidroxilas e fosfatos, ao passo que em materiais inorgânicos, os óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, bem como os carbonatos, são os principais responsáveis pela fixação do adsorvato (TEIXEIRA, 2001; MEZZARI, 2002).

Com relação à área superficial, define-se como superfície externa todas as estruturas proeminentes, orifícios e rachaduras mais largas que profundas, ao passo que a superfície interna é formada por todas as rachaduras, poros e cavidades mais profundas que largas (BRANDÃO, 2006).

A porosidade relaciona-se com o número e tamanho dos poros, de modo que estas duas características determinam a capacidade das moléculas de adsorvato acessarem o interior do adsorvente, sendo que, quanto maior e mais distribuídos forem os poros na estrutura do adsorvente, maior será a capacidade de adsorção deste material (ULSON DE SOUZA et al, 2003).

Outro fator importante que influencia na capacidade adsorptiva do material adsorvente é a polaridade da sua superfície, onde os materiais podem ser divididos em polares (hidrófilos) ou apolares (hidrofóbicos), sendo que os adsorventes com superfície polar, obviamente, são utilizados na adsorção de substâncias mais polares que o fluido no qual estão

contidas e os apolares são empregados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, 2006).

Atualmente existe uma grande quantidade de materiais com capacidade adsorviva de contaminantes metálicos, sendo que pode-se dividir estes em adsorventes convencionais e alternativos. Os adsorventes convencionais já possuem grande utilização, porém, podem também apresentar algumas limitações, principalmente relacionadas com sua obtenção e custo. Já os adsorventes alternativos, são em sua maioria materiais naturais, também denominados de biossorventes, com menor utilização atual, porém com alto potencial de utilização, principalmente por apresentarem baixo custo e facilidade de obtenção, uma vez que a maioria destes são obtidos a partir de resíduos de processamentos industriais.

2.5.1 Adsorventes convencionais

Os principais adsorventes convencionais são a sílica gel, a alumina ativada, as zeólitas, o carvão ativado e as resinas de troca iônica (AKLIL et al., 2004). Estes materiais apresentam, geralmente, alta seletividade do adsorvato, alta resistência mecânica e alta inércia química, porém a propriedade mais importante destes materiais é sua alta área interfacial (área externa mais área dos poros), o que proporciona elevadas áreas e capacidades de adsorção (MOREIRA, 2010).

Dentre os adsorventes convencionais citados, pode-se destacar o carvão ativado, o qual é empregado largamente na remoção de vários tipos de contaminantes de soluções líquidas ou gasosas (PERUZZO et al., 2004). Este adsorvente é obtido, geralmente, de materiais com alto teor de carbono, como cascas de vegetais, madeiras e o próprio carvão mineral (MOREIRA, 2010).

As principais características que conferem a alta capacidade de adsorção de poluentes pelo carvão ativado são a sua alta superfície específica e o grande número de poros presentes em sua estrutura, as quais são proporcionadas pelo processamento denominado ativação (OLIVEIRA et al., 2002). Estas propriedades garantem uma adsorção predominantemente física ao carvão ativado, o qual possui uma superfície essencialmente apolar.

A estrutura do carvão ativado é composta por microcristais elementares de grafite, que se aglomeram numa orientação aleatória, sendo que a distribuição dos poros e seu volume total dependem das condições da pirólise e dos procedimentos de ativação (CARPINÉ, 2011). A alta porosidade proporcionada pela ativação ocorre devido à retirada de componentes como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros

do material (MUCCIACITO, 1996). Para a ativação física do carvão ativado, emprega-se, usualmente, o vapor d'água ou gás carbônico, ao passo que, para a ativação química, são empregados reagentes como o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o hidróxido de sódio (NUNES, 2009).

Entretanto, apesar da grande utilização do carvão ativado, o custo empregado para sua obtenção torna este material muito oneroso para ser utilizado na remoção de poluentes de grandes volumes de água, inviabilizando, muitas vezes, o seu uso. Desta forma, a pesquisa vem buscando o desenvolvimento de materiais que tenham menor custo, sendo que, neste sentido, muitos resíduos industriais podem apresentar possibilidade de uso como bioissorventes, uma vez que podem ser obtidos a um baixo custo e geralmente apresentam boas capacidades de adsorção.

2.5.2 Adsorventes alternativos

Conforme salientado anteriormente, a busca por processos de tratamento de recursos hídricos contaminados menos onerosos tem despertado o interesse na obtenção de materiais adsorventes alternativos, os quais podem ser obtidos a partir de resíduos de processamento industriais, principalmente da área agroindustrial (VALDMAN et al., 2001). As principais vantagens do uso de adsorventes alternativos naturais são (KURNIAVAN et al., 2006; DEMIRBAS, 2008; GONÇALVES Jr. et al., 2012):

- a) Possuem inexpressivo valor comercial decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis;
- b) Normalmente os adsorvente alternativos tem origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo etc), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte;
- c) Os adsorventes alternativos são de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra necessidade de emprego de insumos químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos;
- d) São oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento dos mesmos;
- e) Podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorvato);
- f) O processo de dessorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, por dessorção ou incineração do bioissorvente (formação de óxidos);

- g) Ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego dos adsorventes alternativos naturais apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos.

2.6 Cinética de adsorção

De acordo com Freitas (2007), existem três estágios consecutivos associados com a adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos. A primeira etapa é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira etapa é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. A velocidade de adsorção seria determinada em função de que a velocidade de adsorção mais lenta governa inteiramente o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida, comparada com outros dois processos; o transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitado pela agitação da solução. Assim a etapa determinante da velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente.

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

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

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

2.6.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

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

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

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

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

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log(Q_{eq} - Q_t)$ em função de t , sendo que sua aplicabilidade ocorre, geralmente, apenas nos primeiros 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO e McKAY, 1999).

O modelo de pseudoprimeira ordem indica a ocorrência de fisiossorção quando ajustado, de modo que para o seu ajuste, deve-se considerar o valor do coeficiente de determinação obtido na equação da reta do modelo (quanto mais próximo de 1,00 melhor o ajuste) e se comparar o valor de Q_{eq} calculado do modelo com o valor de Q_{eq} experimental (média dos Q_{eq} nos diferentes tempos de contato), onde, quanto mais próximos estes dois valores forem, melhor o ajuste do modelo.

2.6.2 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 pseudosegunda ordem, o qual considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Assim como para o modelo de pseudoprimeira ordem, para ajuste do modelo de pseudosegunda ordem, deve-se considerar o valor do coeficiente de determinação obtido na equação da reta do modelo (quanto mais próximo de 1,00 melhor o ajuste) e se comparar o valor de Q_{eq} calculado do modelo com o valor de Q_{eq} experimental (média dos Q_{eq} nos diferentes tempos de contato), sendo que quanto mais próximos estes dois valores forem, melhor o ajuste do modelo.

2.6.3 Modelo cinético de Elovich

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

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

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

Quando ajustado, o modelo cinético de Elovich indica a ocorrência de quimiossorção, geralmente, em superfície do adsorvente for heterogênea (LIU e LIU, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011). Além disto, este modelo ajusta-se quando a dessorção dos íons do adsorvente é baixa e ocorre uma diminuição na velocidade de adsorção com o tempo, a qual ocorre devido ao aumento da cobertura da superfície do adsorvente (TSENG et al., 2003).

2.6.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Conforme descrito anteriormente, a adsorção tem relação direta com os mecanismos de difusão, sendo que a difusão intrapartícula possibilita a compreensão destes mecanismos (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004). Neste modelo cinético, considera-se que a difusão na superfície do adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (HAN et al., 2010). Neste caso, os modelos de pseudoprimera e pseudossegunda ordem não se ajustam, e portanto, não conseguem explicar o mecanismo de difusão (JUANG et al., 2002).

De acordo com o modelo cinético de difusão intrapartícula a adsorção ocorre em três etapas (JUANG et al., 2002; SUN e YANG, 2003), sendo elas:

- a) Alta velocidade de adsorção na superfície externa do material adsorvente (adsorção instantânea);
- b) Adsorção gradativa e limitada pela velocidade de difusão intrapartícula/
- c) Fase de equilíbrio final, onde a taxa de adsorção diminuição da difusão intrapartícula, a qual ocorre devido a diminuição da concentração do adsorvato na solução e do número de sítios ativos do adsorvente.

A equação do modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4) baseia-se na Lei de Fick e é apresentada a seguir:

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

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).

Quando o modelo de difusão intrapartícula se aplica, o gráfico envolvendo os valores de Q_{eq} em função de $t^{1/2}$ resulta em uma relação linear, onde é possível calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

2.7 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são requisitos básicos para projetar um sistema de adsorção, uma vez que elas expressam a relação entre a quantidade do adsorvato removida da fase líquida ou gasosa por unidade de massa do adsorvente em temperatura constante. Além disto, as isotermas possibilitam o conhecimento de como o adsorvato interage com o adsorvente durante o

processo adsorptivo, elucidando os mecanismos de adsorção, as propriedades do adsorvente e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, permitindo ainda a comparação entre os processos adsorptivos de dentro do próprio sistema ou entre sistemas adsorptivos (DEBRASSI et al., 2011).

Existem diferentes classes ou tipos de isotermas (Figura 9), as quais apresentam diferentes características (Tabela 6), sendo que as mais comumente encontradas em processos de adsorção de íons metálicos em biossorventes são as do tipo L de Langmuir (FEBRIANTO et al., 2009).

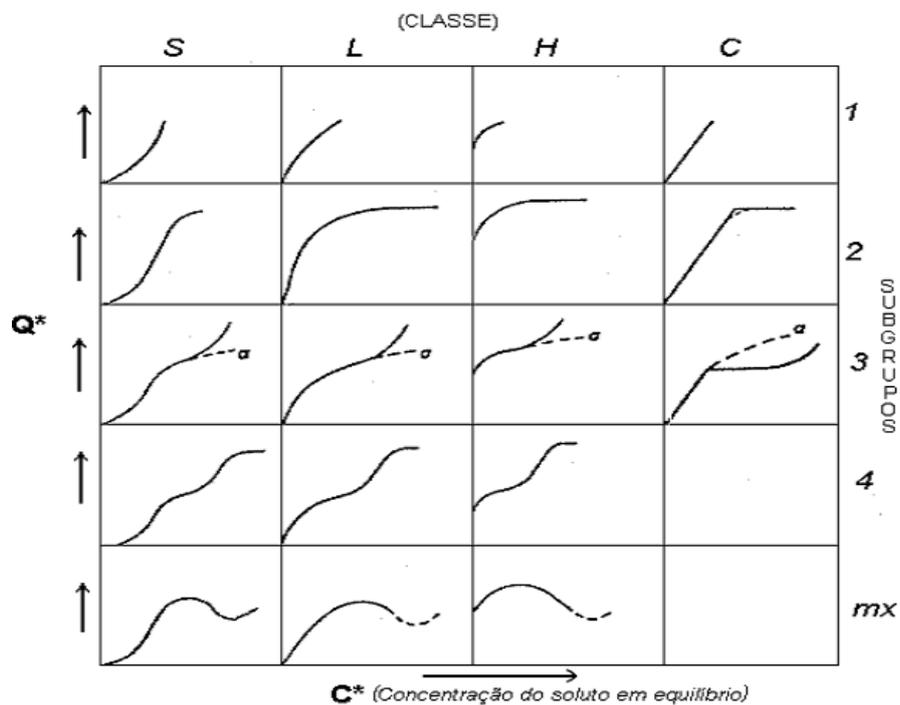


Figura 9. Classificação das isotermas de adsorção (GILES et al., 1960).

Tabela 6. Principais características das diferentes classes de isotermas de adsorção

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 et al., 1960).

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

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

Na literatura existem relatos de vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (BARROS, 2012), 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 adsorbato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (LIU, 2006). O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918 e 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. et al., 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 (DAL BOSCO, 2007).

2.7.1 Modelo matemático de Langmuir

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

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

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}).

As isotermas de Langmuir estão baseadas nas seguintes suposições (LANGMUIR, 1918):

- a) As moléculas do adsorvato são quimicamente adsorvidas em um número fixo de sítios ativos do adsorvente;
- b) O adsorvente tem capacidade finita de adsorção para o adsorvato, sendo que a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente;
- c) Cada sítio adsorptivo pode reter apenas uma única espécie de adsorvato;
- d) Todos os sítios ativos são energeticamente equivalentes, ou seja, a superfície do material é completamente uniforme do ponto de vista energético;
- e) As moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de sítios vizinhos, ou seja, não há interação entre as espécies adsorventes.

Para avaliação da favorabilidade da isoterma, utiliza-se o parâmetro de equilíbrio de Langmuir (R_L) (HALL et al., 1966), o qual é obtido 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.

Para interpretação da favorabilidade da isoterma considera-se a seguinte regra: se o valor de $R_L > 1$ a isoterma não é favorável, se $R_L = 1$ a isoterma é linear, se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (SIVARAJ et al., 2001).

2.7.2 Modelo matemático de Freundlich

O modelo matemático de Freundlich (Equação 7) (FREUNDLICH, 1906) indica uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Neste modelo, considera-se que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não há saturação do adsorvente (SUZUKI, 1990).

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

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 (FÁVERE et al. 2010).

Como regra, tem-se que os valores de n no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção (SATYANARAYANA et al., 1999).

De maneira geral, em concentrações moderadas, o modelo de Freundlich usualmente coincide com o modelo de Langmuir, sendo que em concentrações elevadas, o modelo de Langmuir tende para um patamar que corresponde à saturação da monocamada, ao contrário do modelo de Freundlich, que apresenta uma assíntota para concentrações muito elevadas (SUZUKI, 1990).

2.7.3 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}).

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

O modelo de D-R permite determinar a energia média de adsorção (E), que por sua vez, fornece informações úteis no que diz respeito à existência da quimiossorção ou fisiossorção no processo adsorptivo (LIU e LIU, 2008). Pode-se considerar que a energia média de adsorção (kJ mol^{-1}), é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Neste sentido, se o processo de adsorção for de natureza física, a média de energia é de 1 a 8 kJ mol^{-1} , enquanto que, no caso de adsorção química, este valor será maior que 8 kJ mol^{-1} (FAROOQ et al., 2011; FÁVERE et al., 2010).

2.8 Dessorção

Como o próprio nome diz, o processo de dessorção (Equação 11) é definido como o inverso do processo de adsorção, o qual é normalmente realizado mediante extração das moléculas do adsorvato presentes no adsorvente saturado. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

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

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.

O estudo da dessorção é importante para ajudar a elucidar o comportamento do biossorvente e as aplicações práticas nos tratamentos de efluentes (NGAH e HANAFIAH, 2008), além de ser uma das etapas de avaliação da viabilidade econômica do processo de adsorção, permitindo estimar a regeneração não destrutiva dos adsorventes saturados, com a consequente recuperação dos adsorbatos adsorvidos utilizando-se soluções regenerantes (OFOMAJA e HO, 2007).

Para se realizar a dessorção, se faz necessária a escolha de uma solução regenerante adequada, a qual depende fortemente do tipo de biossorvente utilizado e do mecanismo envolvido no processo de adsorção (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008). Sendo assim, as soluções regenerantes mais utilizadas para o processo de dessorção de íons metálicos, são os ácidos (HCl, HNO₃ e o H₂SO₄); as bases (NaOH e KOH); os agentes complexantes orgânicos (EDTA e DTPA) e os sais (CaCl₂, CaCO₃ e Na₃C₆H₅O₇) (GARDEA-TORRESDEY et al., 2005; MATA et al., 2009).

2.9 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica é o estudo do efeito da temperatura sobre o processo adsorptivo, de modo que os parâmetros obtidos neste processo possibilitam o conhecimento da espontaneidade do processo de adsorção e das forças que interagem na adsorção do adsorvato sobre os sítios ativos do adsorvente (FENG et al., 2011). Para tanto, utiliza-se o parâmetro energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 12) como indicativo da espontaneidade da reação, sendo que o mesmo pode ser obtido pela diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS) (Equação 13), a uma temperatura constante (SCHIMMEL, 2008; LIMA et al., 2006).

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

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

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 $1/T$.

Quando obtêm-se valores negativos de ΔG em função do aumento da temperatura, considera-se que a adsorção é espontânea, sendo que quanto mais negativo o valor de ΔG , mais energeticamente favorável é o processo (DEBRASSI et al., 2011).

Se os valores de ΔH forem negativos, a natureza do processo é tida como exotérmica, ao passo que se os valores forem positivos, o processo é endotérmico. Quando o processo é endotérmico há aumento na adsorção dos adsorvatos pelo adsorvente, sendo que valores de ΔH acima de 40 kJ mol^{-1} indicam quimiossorção e valores de ΔH abaixo de 40 kJ mol^{-1} sugerem fisiossorção (GUNDOGDU et al., 2009).

Com relação à entropia de adsorção (ΔS), valores positivos indicam um aumento na desorganização na interface sólido-soluto durante a biossorção, sugerindo mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente, o que favorece o processo de adsorção, ao passo que valores negativos demonstram que o sistema de adsorção é homogêneo (RAJORIYA et al., 2007).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTEN, W. M. J. et al. *Jatropha* biodiesel production and use. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 10, p. 1063–1084, 2008.

ADAM, S. E. I. Toxic effects of *Jatropha curcas* in mice. **Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 67-76, 1974.

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

ADRIAANS, T. **Suitability of Solvent Extraction for *Jatropha curcas***. Eindhoven: FACT, 2006, 9 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Água, fatos e tendências**. Brasília: ANA, 2006, 36 p.

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

AHMED, O. M. M.; ADAM, S. E. I. Effects of *Jatropha curcas* on calves. **Veterinarian Pathology**, v. 16, n. 3, p. 476-482, 1979a.

AHMED, O. M. M.; ADAM, S. E. I. Toxicity of *Jatropha curcas* in sheep and goats. **Research in Veterinary Science**, v. 27, n. 1, p.89-96, 1979b.

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

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

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

ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas**. Campinas, 2011. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas.

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

ANUÁRIO BRASILEIRO DE AGROENERGIA. **Pinhão manso**. Santa Cruz do Sul, 2007, 520 p.

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

ARRUDA, F. P. et al. O cultivo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Case studies in environmental medicine: lead toxicity**. Atlanta: ATSDR; 1999.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Draft Toxicological Profile for Cadmium**. 2008. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>. Acesso em 15 Out 2013.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxic Substances Index**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/az/a.html>>. Acesso em 15 Out 2013.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chromium**. 2009. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=62&tid=17>>. Acesso em 14 nov. 2013.

AYUDHAYA, N. L. N.; GARIVAIT, S. Potential of *Jatropha curcas* derived biodiesel for rice farmers in Thailand. **Energy Procedia**, v. 9, n. 3, p. 252-263, 2011.

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

AZIZULLAH, A. et al. Water pollution in Pakistan and its impact on public health – A review. **Environment International**, v. 37, n. 2, p. 479-497, 2011.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2^a ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1999, 528 p.

BARROS, A. M. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ pela macrófita aquática *Azolla pinnata***. Campinas, 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas.

BASILI, M.; FONTINI, F. Biofuel from *Jatropha curcas*: Environmental sustainability and option value. **Ecological Economics**, v. 78, n. 1, p. 1-8, 2012.

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.

BEDOUI, K.; BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Removal of cadmium (II) from aqueous solution using pure smectite and lewattite S 100: the effect of time and metal concentration. **Desalination**, v. 223, n. 7, p. 269-273, 2008.

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

BRASIL, J. L. et al. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bio sorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bio sorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. **Lex: Legislação Ambiental**, Brasília, 23 p.

BRASIL. Secretaria de Vigilância em Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Lex: Legislação de Saúde**, Brasília, 34 p.

BRITTAINE, R.; LUTALADIO, N. Jatropha: a smallholder bioenergy crop. **Integrated Crop Management**, v. 8, 2010, 96 p.

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

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. Curitiba, 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná.

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

COELHO-FERREIRA, M. Medicinal knowledge and plant utilization in an Amazonian coastal community of Maruda, Para State (Brazil). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 126, n. 2, p. 159-175, 2009.

CONTRAN, N. et al. State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: from sowing to biodiesel and by-products. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 3, p. 202-215, 2013.

CROW, D. R. **Principles and applications of electrochemistry**. London: Blackie Academic & Professional, 1994, 282 p.

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

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, n. 2, p. 220-229, 2008.

DOĞAN, M. et al. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 104, n. 1-3, p. 141-148, 2004.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Porto, 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação da quantidade de cádmio (Cd), chumbo (Pb), Níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.

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

DURÃES, F. O. M. et al. **Pesquisa, desenvolvimento e inovação em pinhão manso para produção de biocombustíveis**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2009, 29 p. (Documentos 01).

EL BADWI, S. M.; ADAM, S. E. Toxic effects of low levels of dietary *Jatropha curcas* seed on Brown Hisex chicks. **Veterinary and Human Toxicology**, v. 34, n. 2, p.112-115, 1992.

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

Esposito, A. et al. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. **Hydrometallurgy**, v. 60, n. 2, p. 129-141, 2001.

FACT. **The Jatropha handbook**: from cultivation to application. Holanda, 2010, 172 p.

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

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

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 2-3, p.616–645, 2009.

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

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20, n. 1, p. 129-141, 2000.

FOIDL, N.; KASHYAP, A. **Exploring the potential of *Jatropha curcas* in rural development and environmental protection**. New York: Rockefeller Foundation, 1999. 328 p.

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

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

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

GAO, X. L.; CHEN, C. T. A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1901-1911, 2012.

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

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES Jr., A. C.; LUCHESE, E. B.; 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, p. 173-177, 2000.

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

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

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 94-99, 2013a.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 306-311, 2013b.

GONÇALVES, S. B.; MENDONÇA, S.; LAVIOLA, B. G. **Substâncias tóxicas, alergênicas e antinutricionais presentes no pinhão manso e seus derivados e procedimentos adequados ao manuseio**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2009, 5 p. (Circular Técnica 01).

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, ed. especial, p. 31-40, 2001.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solo e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.4, n. 5, p.345-390, 2005.

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

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

HALL, K. R. et al. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial Engineering Fundamentals**, v. 5, n. 3, p. 212-223, 1966.

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

HINRICHSEN, D.; TACIO, H. **The coming freshwater crisis is already here**. 2002. Disponível em: <<http://www.wilsoncenter.org/sites/default/files/popwawa2.pdf>>. Acesso em 11 nov. 2013.

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, n. 4, 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.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeolita utilizando sistema de leito fluidizado**. Campinas, 2001. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas.

IARC – International Agency for Research on Cancer. **Inorganic and organic lead compounds**. Lyon: IARC, 2006, 529 p.

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

ILZSG – International Lead and Zinc Study Group. **Statistic Lead and Zinc**. 2003. Disponível em <<http://www.ilzsg.org/ilzsgframe.htm>>. Acesso em 18 Out 2013.

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

JONGSCHAAP, R. E. E. et al. **Claims and facts on *Jatropha curcas* L.** Wageningen: Plant Research International, 2007, 42 p.

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

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

KAUSHIK, N. et al. Genetic variability and diver-gence studies in seed traits and oil content of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) accessions. **Biomass Bioenergy**, v. 31, n. 3, p. 497-502, 2007.

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

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

KURNIAWAN, T. A. et. al. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006.

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.

LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. S. Teor e acúmulo de nutrientes em folhas e frutos de pinhão-manso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1969-1975, 2008.

LIMA, A. J. B. et al. Using activated carbon to remove copper from sugar cane spirit. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.

LIMA, C. C. et al. Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 334-340, 2009.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 274, n. 1, p. 34-36, 2006.

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

LUNA, A. S. et al. Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 5104-5111, 2010.

MACK, C. et al. Biosorption of precious metals. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 264-271, 2007.

MAMPANE, J. K.; JOBERT, P. H.; HAY, I. T.; *Jatropha curcas*: use as traditional Tswana medicine and its role as a cause of acute poisoning. **Phytotherapy Research**, v. 1, n. 1, p. 50-51, 1987.

MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289-301, 2009.

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

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

MELO, G. M.; MELO, V.; MELO, W. **Metais Pesados no Ambiente Decorrente da Aplicação de Lodo de Esgoto em Solo Agrícola**. 2007. Disponível em <<http://www.ambientenet.eng.br/TEXTOS/LODO%20ESGOTO.PDF>> Acesso em 20 Out 2013.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013a.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, n. 4, p. 1383-1396, 2013b.

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

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{+2} , Al^{+3} , Ni^{+2} e Zn^{+2} . **Química Nova**, 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.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

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

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Porta Alegre, 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

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

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Meio Filtrante**, v. 22, n. 5, 1996.

MUJUMDAR, A. M.; MISAR, A. V. Anti-inflammatory activity of *Jatropha curcas* roots in mice and rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 90, n. 1, p. 11-15, 2004.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, n. 3, p. 190-207, 2001.

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.

NJOKU, V. O. et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions onto a nigerian natural clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 5, p. 346-353, 2011.

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

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

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

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2177-2173, 2002.

OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 1, p. 1-15, 2000.

OSONIYI, O.; ONAJOBI, F. Coagulant and anticoagulant activities in *Jatropha curcas* latex. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 89, n. 1, p. 101-105, 2003.

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.

PANDEY, V. C. et al. *Jatropha curcas*: A potential biofuel for sustainable environmental. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2870-2883, 2012.

PARAWIRA, W. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: a review. **Scientific Research and Essays**, v. 4, n. 14, p. 1796-1808, 2010.

PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões ativado modificados. In: REINOSO, F.R. (Org.) **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Madri: CYTED, 2001. p. 79-94.

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

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 477-481, 2000.

PUIGDOMENECH, I. **Medusa Chemical Equilibrium Software**. 2004. Disponível em <<http://www.inorg.kth.se/medusa>>. Acesso em 22 Set 2013.

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

RIBEIRO, R. A. et al. Efeitos do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha curcas* (pinhão manso). **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibras**, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2010.

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

RUBIO, F. et al. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. Byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p. 25-40, 2013a.

RUBIO, F. et al. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead(II) removal from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 1, p. 1-10, 2013b.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 3, p. 227-233, 2013c.

RUG, M.; RUPPEL, A. Toxic activities of the plant *Jatropha curcas* against intermediate snail shells and larvae of schistosomes. **Tropical Medicine and International Health**, v. 5, n. 5, p. 423-430, 2000.

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

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

SAMY, R. P.; LGNACIMUTHU. S.; SEM, A. Screening of 34 Indian medicinal plants for antibacterial properties. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 62, n. 1, p. 173-181, 1998.

SATURNINO, H. M. et al. Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). **Informe Agropecuário**, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.

SATYANARAYANA, J.; MURTHY, G. S.; SASIDHAR, P. Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate. **Waste Management**, v. 19, n. 3, p. 427-432, 1999.

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

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

SEOLATTO, A. A. **Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum filipendula***. Maringá, 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá.

SETTI, A. A. et al. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos**. Brasília: ANEEL, 2000, 207 p.

SEVERINO, L. S. et al. **Viagem à Índia para prospecção de tecnologias sobre mamona e pinhão-manso**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2006, 56 p. (Documentos, 153).

SILITONGA, A. S. et al. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 7, p. 3733-3756, 2011.

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

SING, K. S. W. et al. Reporting phsorption data for gas/solid systems with special reference to the determination os surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 603-619, 1985.

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

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17(acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, n. 1, p. 105-110, 2001.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

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

SPERLING, E. Afinal, quanta água temos no planeta? **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 4, p. 189-199, 2006.

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

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

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

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

TOLEDO, J. V. et al. Zoneamento agroclimático para a cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e da mamona (*Ricinus communis* L.) no estado do Espírito Santo. **Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 5, n. 1, p. 41-51, 2009.

TOMINAGA, N. et al. **Cultivo do pinhão-manso para produção de biodiesel**. Viçosa: Centro de Produções Técnicas, 2007, 220 p.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.

TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G. Eletroflotação aplicada a remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 1, n. 4, p. 40-46, 2005.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Masa**. 2ª ed. Santa Fé: McGraw-Hill, 1988.

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.

ULSON DE SOUZA, A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. Medidas de difusividade em fase líquida de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas do tipo Y. In: IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2003, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: EBA, 2003. p. 1-8.

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

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, T. V. N. et al. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 304-308, 2006.

- VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990, 396 p.
- XIAO, J. X. et al. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1032-1038, 2005.
- YE, M. et al. Current situation and prospects of *Jatropha curcas* as a multipurpose tree in China. **Agroforestry Systems**, v. 76, n. 5, p. 487–497, 2009.
- YAMAMURA, A. P. G; YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isoterms de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC)/VII NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS (ENAC), Santos, 2005. **Anais...** Santos: ABEN, 2005.
- YANG, T. C.; ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research Divisions**, v. 23, n. 2, p. 168-172, 1984.
- YAVUZ, Ö. et al. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.16, n. 5, p. 467-471, 2007.
- 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.
- ZANINI, L. S. G. Impactos nos recursos hídricos causados por práticas agropecuárias. **Boletim Gaúcho de Geografia**, v. 26, n. 3, p. 216-225, 2000.

CAPÍTULO II – ARTIGO I - REMOÇÃO DE CROMO(III) DE SOLUÇÕES POR MEIO DE BIOSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE PINHÃO MANSO

RESUMO

Este trabalho avaliou a capacidade de remoção de Cr^{3+} de soluções aquosas com o uso de três biossorventes obtidos a partir de pinhão manso (casca, endosperma e endosperma + tegumento). Os testes de adsorção foram realizados em batelada, com avaliação da influência do pH de solução, massa de adsorvente, tempo de contato, concentrações iniciais de Cr^{3+} e temperatura da solução durante o processo adsorptivo. Para compreensão dos mecanismos que controlam a adsorção foi realizado o estudo da cinética e das isoterms de adsorção, bem como da termodinâmica do processo. As condições ideais para a realização do processo adsorptivo foram: pH de solução de 5,5 e 8 g L^{-1} de massa de biossorvente por volume de solução, com um tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 60 min. As capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir foram, respectivamente, para a casca, o endosperma e o endosperma + tegumento, 22,11; 18,20 e 22,88 mg g^{-1} , com a ocorrência de quimiossorção em mono e multicamadas. Os resultados obtidos nas condições deste trabalho demonstram que os três biossorventes obtidos a partir de pinhão manso apresentam grande potencial para a remediação de recursos hídricos contaminados com Cr^{3+} , com destaque para o material obtido a partir da mistura do endosperma mais tegumento da semente.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, adsorventes naturais, remediação de recursos hídricos, cromo.

ABSTRACT

This study evaluated the ability of Cr^{3+} removal from aqueous solutions with the use of three biosorbents obtained from jatropha biomass (bark, endosperm and endosperm + seed coat). The adsorption tests were conducted in batch mode, with evaluation of the influence of solution pH, adsorbent mass, contact time, initial concentrations of Cr^{3+} , and temperature of the solution during the adsorptive process. To understand the mechanisms that control the adsorption it was conducted the study of the adsorption kinetics, adsorption isotherms and thermodynamics of the process. The optimum conditions for the adsorptive process were obtained from a solution pH of 5.5 and 8 g L^{-1} of biosorbent mass per volume of solution, with a contact time between adsorbent and adsorbate of 60 min. The maximum adsorption capacities obtained by the Langmuir model were, respectively, for the bark, the endosperm and the endosperm + seed coat, 22.11, 18.20 and 22.88 mg g^{-1} , with the occurrence of chemisorption in mono and multilayer. The results obtained in this study show that the three biosorbents obtained from jatropha biomass can be used in remediation systems of water contaminated with this metal, highlighting the material obtained from the mixture of endosperm and seed coat.

Key-words: Agroindustrial residues, natural adsorbents, remediation of water resources, chromium.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos hídricos com metais pesados tem se apresentado como um problema ambiental nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, uma vez que este tipo de poluição está diretamente ligado com o crescimento das atividades antrópicas modernas (GAO e CHEN, 2012).

Existem vários metais que são contaminantes do meio ambiente, e entre eles, o cromo (Cr) apresenta-se com um importante poluente do ar, dos solos e das águas. Este íon metálico é utilizado largamente na produção de ligas metálicas, como o aço inoxidável, na produção de energia a carvão, nas indústrias de galvanoplastia, no curtimento de couro, na produção de pigmentos, no tratamento de madeiras, na produção de celulose, na indústria eletroquímica, em torres de arrefecimento, na obtenção de minerais de minério e no refino de petróleo (CERVANTES et al. 2001; CHOPPALA et al. 2013).

Nos seres humanos, o Cr afeta os sistemas imunológico, renais (rins e aparelho urinário) e respiratório (do nariz até os pulmões), sendo conhecido como um poderoso agente cancerígeno (ATSDR, 2013). O Cr pode apresentar vários estados de oxidação, porém apenas o Cr^{3+} e o Cr^{6+} são estáveis em condições ambientais, sendo que o Cr^{6+} é considerado como mais tóxico em comparação com o Cr^{3+} (SMITH e GADD, 2000). Entretanto, o Cr^{3+} também tem potencial para causar severos danos nos seres humanos, apresentando em alguns casos, maior toxicidade que o Cr^{6+} (SUWALSKY et al., 2008).

A adsorção apresenta grande potencial para remoção de contaminantes, pois se trata de um processo efetivo e versátil, com possibilidade de uso em efluentes que apresentam desde baixas a altas concentrações de metais pesados (BAILEY et al., 1999; MENEGHEL et al., 2013). O carvão ativado é um dos principais materiais utilizados no processo de adsorção, porém, o seu alto custo, muitas vezes, inviabiliza o seu uso (SANTHI et al., 2010). Desta forma, observa-se nos últimos anos, a busca por materiais adsorventes alternativos, com baixo custo e alto potencial de adsorção (BAILEY et al., 1999; SALEM e SENE, 2011; ALI et al., 2012; WANG e TSANG, 2013).

Para a produção de um biossorvente podem ser utilizados diferentes materiais vegetais, sendo que a utilização de coprodutos das atividades agroindustriais apresenta-se como uma das vias mais promissoras de sua obtenção. Neste caso, as matérias primas para obtenção dos biossorventes apresentam abundância e baixo custo, sendo que a sua utilização possibilita ainda uma maior agregação de valor a cadeia produtiva agroindustrial. De acordo com Garg et al. (2008), os biossorventes obtidos de resíduos agroindustriais estão sendo cada

vez mais testados com o intuito de remediar águas contaminadas com metais pesados e outros contaminantes.

O pinhão manso (*Jathopas curcas* L.) é uma espécie com vários usos e significativa importância econômica, sendo utilizada para produção de biodiesel em diversos países, como México, Nicarágua, Tailândia, Índia, China e Brasil (FACT, 2010). O processo de extração do óleo vegetal de pinhão manso gera a torta de sementes como resíduo, a qual possui baixo valor comercial e necessita de maiores possibilidades de utilização, para que assim, haja uma maior viabilidade econômica da cadeia produtiva desta espécie (CONTRAN, 2013).

Neste sentido, este estudo objetivou caracterizar e avaliar a capacidade de remoção de Cr^{3+} de soluções aquosas por três biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso (casca, endosperma e endosperma + tegumento) em diferentes condições experimentais (massa de adsorvente, pH da solução, tempo de contato e concentração inicial de Cr^{3+} nas soluções) por meio do processo de adsorção, determinando-se os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e a termodinâmica do processo adsorptivo. Realizou-se ainda a comparação dos três adsorventes avaliados neste trabalho com um adsorvente comercial.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas experimentais deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, no *campus* de Marechal Cândido Rondon-PR, Brasil.

2.1 Obtenção e preparo dos materiais adsorventes

Neste trabalho foram avaliados três materiais adsorventes (biossorventes) obtidos a partir de frutos de plantas de pinhão manso cultivadas na estação experimental da Unioeste, localizada no município de Pato Bragado-PR, Brasil. As plantas selecionadas para coleta dos frutos apresentavam-se com quatro anos de idade e não foram submetidas a qualquer tipo de fertilização. Após a coleta, os frutos de pinhão manso foram secos a sombra por 45 dias e então armazenados para posterior uso.

A partir dos frutos de pinhão manso foram produzidos três materiais adsorventes: casca dos frutos de pinhão manso (C), torta obtida após a extração do óleo do endosperma das sementes pinhão manso (E) e torta obtida após a extração do óleo do endosperma com a presença do tegumento das sementes de pinhão manso (E+T). A casca de pinhão manso (C)

foi avaliada pelo fato de que este é o primeiro material residual gerado no processamento dos frutos desta espécie. A avaliação dos dois materiais oriundos do endosperma (E e E+T) foi realizada pelo fato de que, o principal método mecânico de extração do óleo das sementes de pinhão manso (prensagem), gera resíduos similares ao adsorvente E+T em sua maioria, ao passo que o método químico mais empregado na obtenção do óleo de pinhão manso (extração por solventes) produz, geralmente, resíduos semelhantes ao adsorvente E (FACT, 2010).

Para tanto, todos os materiais foram triturados e peneirados com granulometria entre 14 e 60 mesh, sendo em seguida, secos em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C durante 48 h. Para os adsorventes E e E+T, após a desidratação das matérias primas, realizou-se a extração do óleo vegetal por meio de um sistema tipo Soxhlet durante 4 h (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1988), seguida de uma nova secagem em estufa a 80 °C durante 24 h para total evaporação do solvente (n-hexano) utilizado na extração do óleo vegetal.

2.2 Caracterização dos biossorventes

Para caracterização dos três adsorventes avaliados neste trabalho, realizou-se a determinação dos grupos funcionais, a caracterização morfológica e a quantificação das cargas superficiais e dos metais presentes na estrutura dos biossorventes.

Para determinar os grupos funcionais presentes na estrutura dos biossorventes realizou-se a caracterização dos seus espectros em infravermelho (IR), 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 brometo de potássio (KBr).

A caracterização morfológica dos biossorventes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. Para tanto, as amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra, seguida por uma metalização com ouro (Au) até a espessura de aproximadamente 30 nm, utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

A quantificação das cargas superficiais dos biossorventes foi realizada por meio da determinação do seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}), o qual refere-se ao pH no qual a resultante das cargas superficiais do adsorvente é nula. Como procedimento, para cada um dos materiais, 50 mg de massa dos biossorventes foram adicionadas em 50 mL de soluções aquosas de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a 0,05 e 0,5 mol L^{-1} , com valores de pH

inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos em concentração de 0,1 mol L⁻¹. Após 24 h de agitação (200 rpm) em cada uma das soluções, os valores finais de pH foram mensurados, 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).

Para quantificação inicial dos metais presentes na estrutura dos biossorbentes realizou-se uma digestão nitroperclórica dos materiais (AOAC, 2005), com posterior determinação das concentrações de 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 com atomização por chama (FAAS) (WELZ e SPERLING, 1999).

2.3 Preparo das soluções fortificadas e condições experimentais

Todas as soluções de Cr³⁺ utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir do sal nitrato de Cr [Cr(NO₃)₃.9H₂O] da Sigma-Aldrich[®], grau P.A., com pureza superior a 99% diluídos em água ultrapura tipo I.

Todos os testes de adsorção conduzidos neste trabalho foram realizados em triplicata e batelada, sendo que as concentrações de Cr³⁺ foram determinadas por FAAS (WELZ e SPERLING, 1999). Além disto, todos os testes de batelada foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, utilizando-se 50 mL de solução.

2.4 Efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsortivo

Para avaliação do efeito da massa dos três biossorbentes e do pH da solução contaminada com Cr³⁺, foram realizados testes mantendo-se constantes a velocidade de agitação (200 rpm), o tempo de agitação (1,5 h), a temperatura das soluções (25 °C) e a concentração de Cr³⁺ nas soluções (10 mg L⁻¹).

No estudo do efeito do pH da solução, as soluções de Cr³⁺ apresentaram três condições de pH pré-definidos (4,0; 5,0 e 6,0), sendo que os valores de pH foram ajustados com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%), ambos na concentração de 0,1 mol L⁻¹. A avaliação da influência da massa dos materiais no processo adsortivo, para cada um dos biossorbentes, foi realizada com seis diferentes quantidades de massa (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 g) nas soluções com os três diferentes pH's.

Após a execução dos testes de batelada, as soluções foram filtradas com auxílio de papel filtro qualitativo (Unifil) para separação do bioissorvente e da solução líquida, sendo então realizada a determinação quantitativa Cr^{3+} na solução. A partir dos resultados obtidos calculou-se a porcentagem de remoção de Cr das soluções por meio da Equação 1:

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

onde: $\%R$ é a porcentagem de remoção do metal pelo bioissorvente, C_{eq} é a concentração de Cr^{3+} em equilíbrio (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de Cr^{3+} na solução (mg L^{-1}).

2.5 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

Nos testes que avaliaram o efeito do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato foram utilizadas as melhores condições obtidas nos estudos de massa dos bioissorventes (0,4 g) e pH da solução (5,5), mantendo-se constantes a velocidade de agitação (200 rpm), a temperatura das soluções (25 °C) e a concentração de Cr^{3+} nas soluções (10 mg L^{-1}). O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) a 0,1 mol L^{-1} .

Os tempos de agitação utilizados foram 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min, sendo que após estes intervalos as soluções foram filtradas e realizou-se a determinação da quantidade de Cr^{3+} na solução. A partir do valor obtido para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio por meio da Equação 2.

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

onde: Q_{eq} é a quantidade de Cr^{3+} adsorvida por unidade de bioissorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do bioissorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial de Cr^{3+} na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração de Cr^{3+} em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

Para avaliação do mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram utilizados.

2.6 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsorativo

Para avaliação do efeito de diferentes concentrações iniciais de Cr^{3+} em solução, foram realizados testes em batelada nas melhores condições obtidas nos estudos de massa dos biossorventes (0,4 g), pH da solução (5,5) e do tempo de contato (60 min), mantendo-se constantes a velocidade de agitação (200 rpm) e a temperatura das soluções (25 °C). O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Nesta etapa, as concentrações iniciais de Cr^{3+} utilizadas foram 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L⁻¹. De modo que após a execução dos experimentos em bateladas nas condições supracitadas, as soluções foram filtradas e realizou-se a determinação da quantidade de Cr^{3+} na solução.

Por meio das Equações 1 e 2 foram obtidas, respectivamente, as porcentagens de remoção de Cr (%R) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}), sendo este último parâmetro utilizado para a obtenção das isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduschkevich (D-R).

Foi realizada ainda a comparação dos biossorventes avaliados neste trabalho com um adsorvente comercial (carvão ativado P.A. Synth[®]), o qual é amplamente utilizado na remoção de poluentes em matrizes aquosas (OLIVEIRA et al., 2008). Sendo assim, nas mesmas condições utilizadas para obtenção das isotermas dos biossorventes, realizaram-se experimentos de batelada para construção da isoterma do adsorvente comercial.

Com o intuito de avaliar os componentes estruturais presentes nos biossorventes em condições de saturação com Cr^{3+} , também foi realizada a caracterização dos espectros em IR de amostras dos biossorventes retiradas após a execução do processo de adsorção. Para tanto, utilizou-se as mesmas condições descritas no item 2.2.

2.7 Dessorção

A dessorção pode ser definida como o processo inverso ao de adsorção, ou seja, corresponde à retirada de íons do adsorvato que se encontram adsorvidas na estrutura do material adsorvente. Para realização da dessorção de elementos metálicos, geralmente, utilizam-se soluções ácidas, uma vez que o aumento da concentração de íons H^+ na solução proporciona o deslocamento e substituição dos íons adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica (MIMURA et al., 2010).

Para avaliação da dessorção de Cr^{3+} dos biossorventes avaliados neste trabalho e do adsorvente comercial, as massas obtidas após os experimentos de batelada envolvendo as diferentes concentrações iniciais de Cr^{3+} foram utilizadas. Para tanto, após a filtragem da

solução em equilíbrio dos testes, as massas foram lavadas em água ultrapura e secas em estufa a 60 °C durante 24 h. Após isto, a massa dos bioissorventes foi colocada em contato com 50 mL de solução de HCl (Vetec, 37%) a 0,1 mol L⁻¹, agitando-se a solução a 200 rpm durante 60 min a 25 °C. Após a determinação da concentração dos metais desorvidos em solução, a porcentagem de desorção foi calculada por meio da Equação 3:

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

Onde: %D é a porcentagem de desorção de Cr pelo bioissorvente e $C_{eq(des)}$ (mg L⁻¹) e $C_{eq(ads)}$ (mg L⁻¹) referem-se, respectivamente, as concentrações de Cr³⁺ desorvidas e adsorvidas no equilíbrio pelo bioissorvente.

2.8 Efeito da temperatura no processo adsorptivo (termodinâmica)

A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada em quatro condições: 15, 30, 45 e 60 °C. Para isso foram utilizadas soluções contendo Cr³⁺ na concentração de 60 mg L⁻¹, que foi a concentração onde se obtiveram as maiores porcentagens de remoção para os três bioissorventes, mantendo-se constante o pH das soluções (5,5), a massa dos bioissorventes (0,4 g), a velocidade de agitação (200 rpm) e o tempo de contato entre bioissorvente e solução (60 min). Após os experimentos de batelada realizou-se a filtração das soluções e a determinação da concentração de Cr³⁺ nestas.

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 4), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) (Equação 5) (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

onde: K_d é a relação Q_{eq}/C_{eq} , R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ 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 biossorventes

A caracterização dos grupos funcionais por espectros de infravermelho fornece informações a respeito de quais moléculas estão presentes nos biossorventes, permitindo assim, o conhecimento dos grupos estruturais do adsorvente que estão interagindo com o adsorvato durante o processo adsorptivo, bem como a compreensão do mecanismo de remoção do adsorvato pelo adsorvente (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; BHATTI et al. 2010). Os resultados dos espectros de infravermelho (IR) para os três biossorventes avaliados neste trabalho (Figura 1) demonstram a presença de vibrações nas bandas 760, 1062, 1370, 1542, 1650, 2900 e 3400 cm^{-1} .

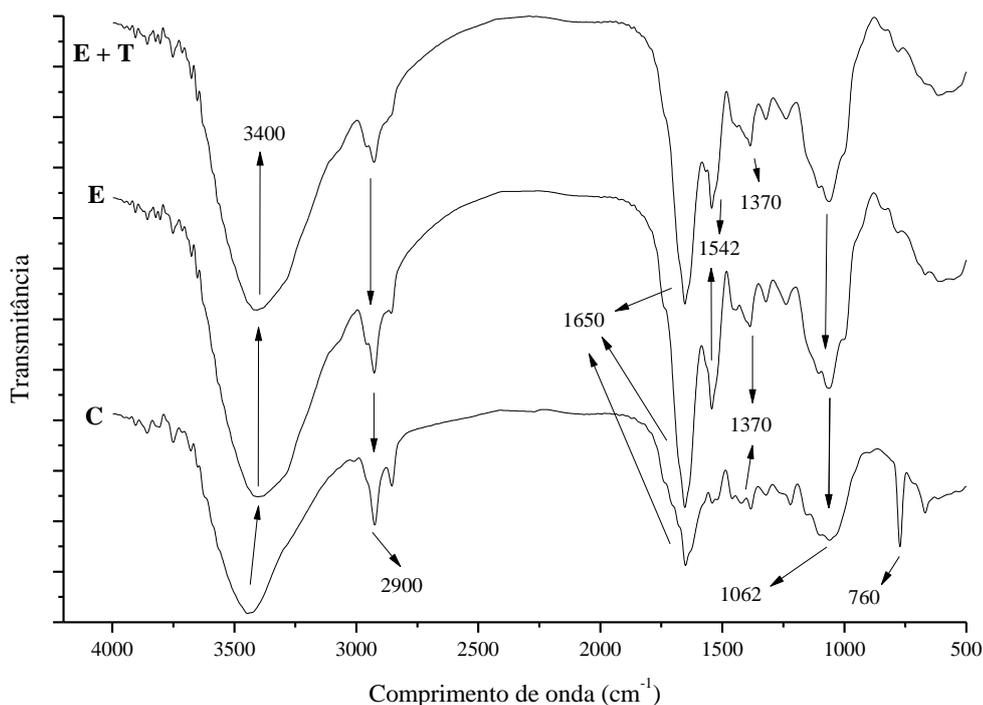


Figura 1. Espectros de infravermelho dos biossorventes: casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).

Para os três biossorventes em estudo, observa-se uma banda larga e forte em 3400 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento vibracional de ligações hidroxila (O-H). As ligações do grupo O-H são comumente encontradas em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GARG et al. 2008;

GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010; FENG et al., 2011). Os três biossorventes apresentaram ainda bandas de absorção na região de 2900 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas a alongamentos vibracionais de ligações C-H, presentes em grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007; IQBAL et al., 2009). As bandas presentes em 1650 , 1542 e 1370 cm^{-1} , presentes nos três biossorventes, podem ser relacionadas com a presença de alongamentos vibracionais de ligações do tipo C-O, presentes em amidas e grupos carboxílicos (HAN et al., 2010), sendo que a vibração em 1650 cm^{-1} pode ainda ser proporcionada pela presença de ligações do tipo C=O, constituinte de grupos carbonila e carboxilatos, presentes em compostos lignocelulósicos (JACQUES et al., 2007; TONGPOOTHORN et al., 2011), e as bandas em 1542 e 1370 cm^{-1} podem também ocorrer devido a presença de ligações C=C de compostos aromáticos (PAVAN et al., 2008). Cabe salientar ainda que a banda em 1370 cm^{-1} pode ser proporcionada pela vibração de ligações do tipo C-H de celuloses, hemicelulose e lignina (SMITH, 1999). Em 1062 cm^{-1} observa-se, para os três biossorventes, a ocorrência de um alongamento vibracional proporcionado por ligações do tipo C-O presentes na lignina e em fenóis, a qual possui grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para íons metálicos (PASCOAL NETO et al., 1995; GUO et al., 2008; HAN et al., 2010). O biossorvente produzido a partir da casca de pinhão manso apresentou ainda um alongamento vibracional em 760 cm^{-1} , o qual pode estar relacionado com a presença de nitrogênio (N) contendo bioligantes (BARKA et al., 2010).

Dentre os compostos presentes na estrutura dos biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso, podem-se destacar as proteínas, a lignina, a celulose, a hemicelulose, a lignocelulose, os grupos hidroxílicos, carboxílicos, carbonílicos e os fenóis, os quais possuem capacidade de fazer ligações com íons metálicos em solução (KURNIAWAN et al., 2008; DERMIBAS, 2008). De maneira geral, os materiais de origem vegetal são constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (PEHLIVAN et al., 2009). Os resultados obtidos nos espectros de IR para os três biossorventes são ainda, semelhantes aos obtidos por Tongpoothorn et al. (2011) e Prola et al (2013) que trabalharam com a biomassa de frutos de pinhão manso para produção de biossorventes.

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os três biossorventes com ampliações de 1200 e 2400 vezes. A interpretação das micrografias possibilita afirmar que os três materiais apresentam uma morfologia bastante irregular, indicando uma superfície porosa. Estas características proporcionam aos biossorventes uma alta superfície específica, possibilitando assim, uma boa capacidade adsortiva.

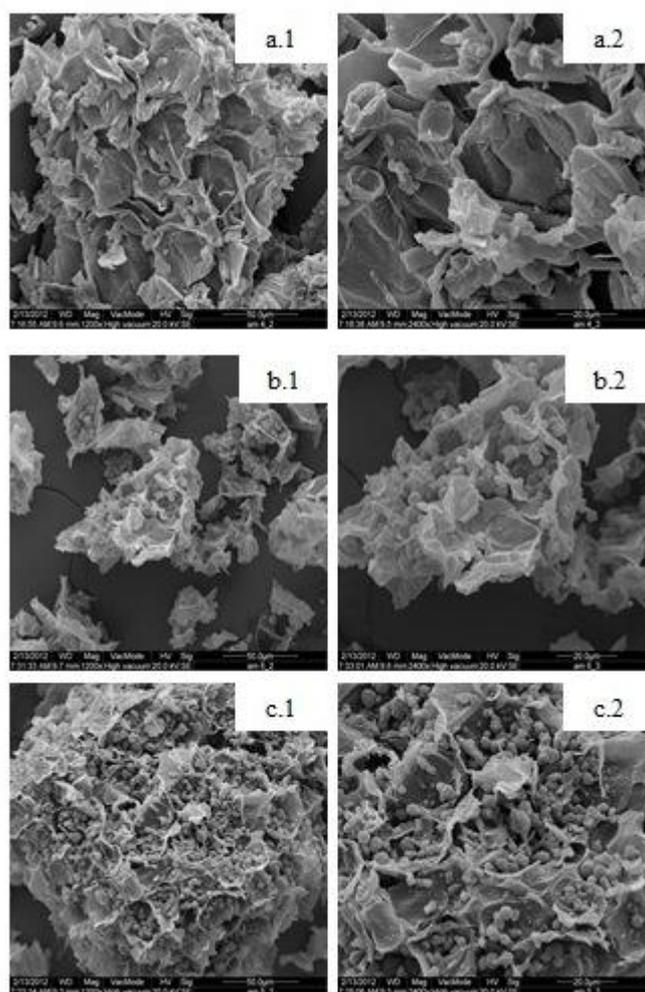


Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos bioissorventes casca de pinhão manso (a.1 = 1200x e a.2 = 2400x), endosperma de pinhão manso (b.1 = 1200x e b.2 = 2400x) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c.1 = 1200x e c.2 = 2400x).

Os resultados obtidos na determinação do pH_{PCZ} dos bioissorventes nas duas concentrações de KCl (0,05 e 0,5 mol L⁻¹) demonstram que, para os três materiais, os valores deste parâmetro se encontram entre 5 e 6 (Figura 3). Conforme já comentado, o pH_{PCZ} é o valor onde a superfície do sólido em questão possui equilíbrio entre cargas positivas e negativas, ou seja, apresenta superfície neutra. Conseqüentemente, para situações de pH abaixo do pH_{PCZ} ocorrerá a predominância de cargas superficiais positivas na superfície dos bioissorventes devido a protonação desta, de modo que quando o pH da solução se encontrar acima do pH_{PCZ} , as cargas superficiais predominantes serão negativas, favorecendo a adsorção de cátions (MIMURA et al., 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011). Os valores de pH_{PCZ}

obtidos para os três biossorventes são próximos aos encontrados por Namasivayam et al. (2007), que relataram um valor de pH_{PCZ} de 7,2 para a casca de pinhão manso.

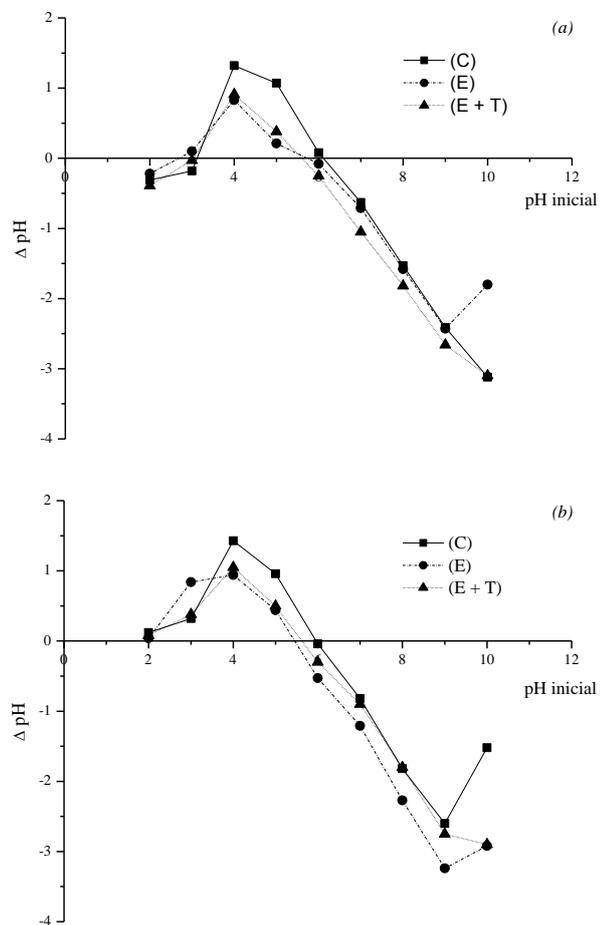


Figura 3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl 0,05 (a) e 0,5 (b) mol L⁻¹ dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinha manso (E + T).

Na determinação dos metais presentes inicialmente nos biossorventes (Tabela 1), observa-se que não foram encontradas concentrações de Cr³⁺ acima do limite de quantificação para nenhum dos materiais, o que pode ser considerado normal, uma vez que as plantas dificilmente acumulam elementos tóxicos em suas estruturas reprodutivas (SHTANGEEVA et al., 2011). Em trabalho objetivando avaliar o desenvolvimento e o acúmulo de Cr por plantas de pinhão manso cultivadas em solos contaminados artificialmente com este metal pesado, Yadav et al. (2009) encontraram valores significativamente inferiores nas folhas das plantas em comparação com o sistema radicular e o caule, demonstrando que mesmo com

altas concentrações de Cr no solo, as plantas evitam translocar este contaminante para a sua estrutura aérea.

Tabela 1. Concentrações iniciais de metais nos três bio sorventes em estudo

Bio sorvente	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg ⁻¹ -----			-----mg kg ⁻¹ -----						
C	36,10	12,75	5,93	6,70	268,00	196,00	23,00	<0,005	<0,01	<0,01
E	25,03	13,50	8,83	37,00	107,00	54,00	95,00	<0,005	<0,01	<0,01
E + T	26,68	15,92	8,35	31,33	107,00	94,00	64,00	<0,005	<0,01	<0,01

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Limites de quantificação do FAAS: K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução no processo adsorativo

Os resultados dos estudos da influência do pH e da massa dos bio sorventes no processo de adsorção de Cr são apresentados na Figura 4, sendo que, para os três materiais, pode-se observar uma baixa influência do pH no processo adsorativo. Contudo, pode-se afirmar que a casca de pinhão manso (C) apresentou uma maior remoção de Cr³⁺ com um pH de solução igual a 4,0, sendo que para o endosperma de pinhão manso (E), a maior taxa de remoção ocorreu em condição de pH 6,0. Para o bio sorvente endosperma + tegumento (E+T), observa-se que as taxas de remoção foram semelhantes nas três condições de pH estudadas.

Segundo Hossain et al. (2012), o pH controla propriedades da superfície dos adsorventes, grupos funcionais e estado iônico das espécies metálicas, apresentando grande influência na adsorção de íons metálicos. De maneira geral, 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), já em pH básico, os sítios de ligação no adsorvente podem não ser ativados, podendo ocorrer também a complexação e precipitação dos metais em solução, acarretando em baixo contato entre adsorvente e adsorvato. (DEMIRBAS, 2009). De acordo com Mallick et al. (2006), valores de pH superiores a 6 acarretam em baixa adsorção de Cr presente em solução, uma vez que ocorre a complexação dos ânions a serem adsorvidos (CrO₄²⁻ e Cr₂O₇²⁻) e o predomínio de grupos OH⁻ na superfície do adsorvente. Além disso, dependendo das condições de pH e da espécie metálica na solução, o Cr pode reagir com a celulose, hemicelulose e lignina presente na estrutura do bio sorvente, pois quando ocorre a redução do Cr⁶⁺ para Cr³⁺, o bio sorvente é oxidado, gerando uma diminuição das ligações

C-OH e C-O-C e um incremento das ligações C=O e COOH, diminuindo, conseqüentemente, a eficiência de adsorção (GABALLAH e KILBETUS, 1998).

Desta forma, com base nos resultados obtidos na determinação do pH_{PCZ} e nos testes de pH, considerando-se ainda a possibilidade de complexação do Cr^{3+} presente em solução, escolheu-se o valor de 5,5 como ideal para o processo de adsorção.

Com relação à massa do biossorventes, observa-se que a partir de 0,2 g já se obtém uma alta taxa de remoção de Cr^{3+} da solução (Figura 4), contudo, os estudos de massa foram conduzidos com uma baixa concentração de Cr^{3+} em solução (10 mg L^{-1}), e desta forma, para garantir uma efetiva remoção deste metal nas etapas posteriores, escolheu-se a quantidade de 0,4 g como massa de biossorvente ideal. Como os resultados dos testes de massa foram obtidos em soluções de 50 mL, calculou-se a proporção de massa por volume em L, correspondendo a $8,0 \text{ g L}^{-1}$, ou seja, para a descontaminação de 1,0 L de solução, são necessárias apenas 8 g dos materiais biossorventes.

A quantidade de massa influencia na área superficial do material adsorvente e no número de sítios ativos disponíveis para adsorção (OFOMAJA, 2010; VAGHETTI et al., 2008), sendo que o aumento da massa proporciona aumento nestas duas características. No entanto, a utilização de quantidades de massa muito elevadas pode não ocasionar o aumento na capacidade de adsorção e remoção de íons da solução, podendo manter a taxa de remoção estável ou até mesmo diminuí-la. Isto ocorre devido à redução na área superficial total do biossorvente gerada pela formação de agregados, proporcionando ainda a ocorrência de sítios ativos vazios no interior dos agregados devido a ausência de contato destes com os íons metálicos em solução, diminuindo assim a capacidade de adsorção do material (MONTANHER et al., 2005; HO e OFOMAJA, 2006; KUMAR e PORKODI, 2007).

Considerando as taxas de remoção de Cr^{3+} pelos biossorventes em estudo, observa-se que, respectivamente, a casca de pinhão manso (C), o endosperma de pinhão manso (E) e o endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T), apresentaram valores médios de remoção de 65, 55 e 75%.

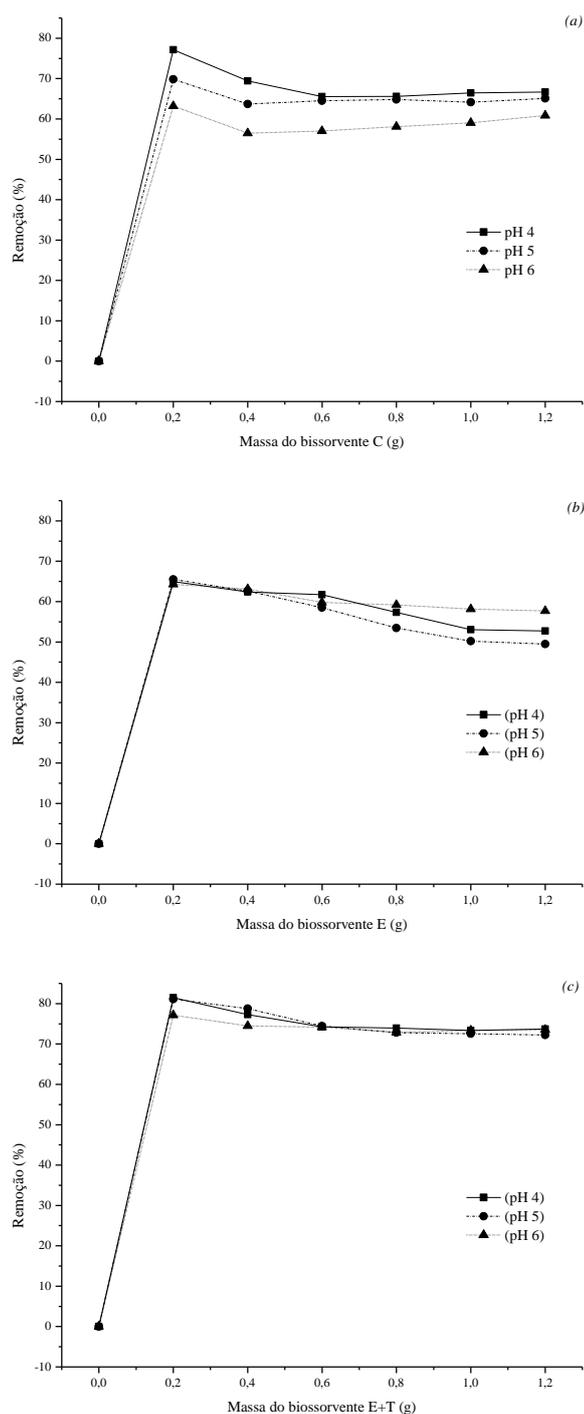


Figura 4. Efeito da massa da casca de pinhão manso (a), endosperma de pinhão manso (b) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c) na remoção de Cr^{3+} de soluções com diferentes valores de pH (C_0 : 10 mg L^{-1} ; t: 90 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.3 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

O tempo de contato entre adsorvente e adsorvato relaciona-se com o período necessário para ocorrer o equilíbrio no sistema adsorvativo. Assim, para os três biossorventes,

calculou-se a quantidade de Cr^{3+} adsorvida (Q_{eq}) em função de diferentes tempos de contatos, sendo os resultados apresentados na Figura 5, onde pode-se observar que após 60 min de contato, para os três materiais, o sistema entra em equilíbrio dinâmico, não ocorrendo variação na quantidade adsorvida após este tempo. Desta forma, definiu-se como 60 min o tempo de contato ideal para estudo nas etapas posteriores, corroborando com os resultados obtidos por Garg et al. (2007) ao estudarem a adsorção de Cr em torta de pinhão manso.

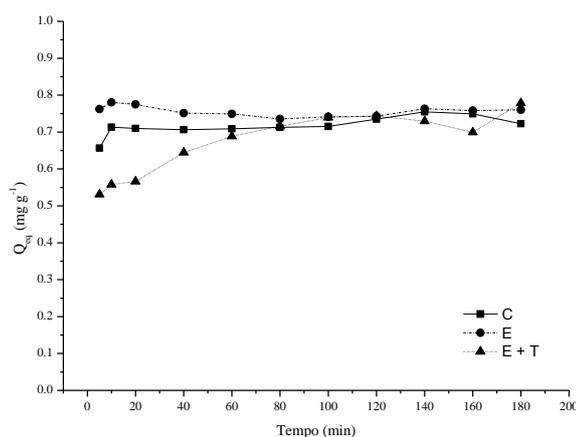


Figura 5. Quantidade adsorvida de Cr^{3+} em função de diferentes tempos de contato para os bioadsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L^{-1} ; m: 8 g L^{-1} ; pH: 5,5; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

De maneira geral, os estudos com bioadsorventes apresentam variações do tempo de contato ideal entre 20 e 180 min (GUO et al., 2008; SCIBAN et al., 2007; ARGUN e DURSUN, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011; MENEGHEL et al., 2013; RUBIO et al., 2013), podendo-se assim, considerar o tempo de 60 min como rápido, possibilitando uma eficiente remoção de Cr^{3+} em solução em um curto intervalo de tempo. Uma adsorção rápida é extremamente importante e desejável para os bioadsorventes, aumentando a sua viabilidade e o potencial de uso em processos de descontaminação, em sistemas de batelada ou fluxo contínuo.

O tempo de contato entre adsorvente e adsorvato possibilita ainda o entendimento da cinética de adsorção, a qual fornece informações importantes a respeito dos mecanismos que controlam o processo de adsorção. Neste sentido, realizou-se o estudo da cinética de adsorção por meio de modelos comumente conhecidos e estabelecidos, sendo eles o modelo de

pseudoprimeira, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, sendo que os resultados da aplicação destes modelos podem ser visualizados na Figura 6 e nas Tabelas 2 e 3.

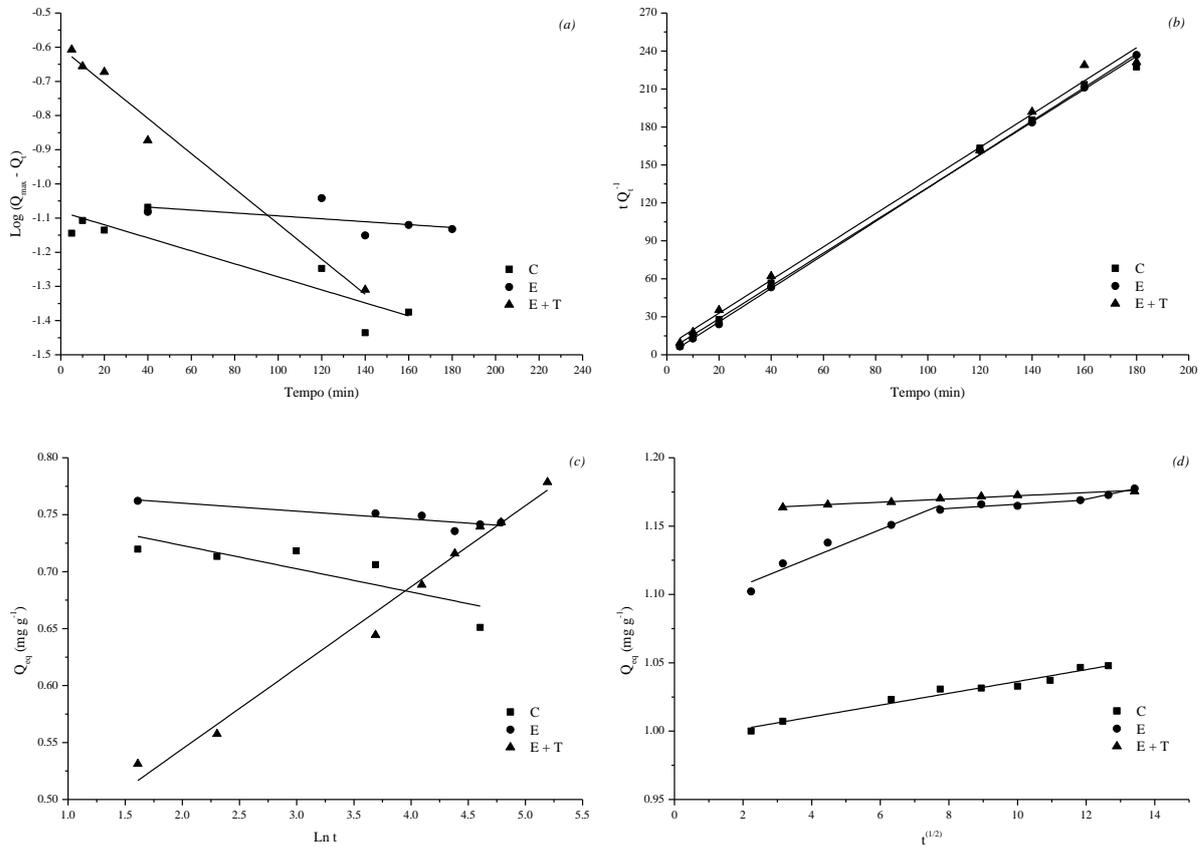


Figura 6. Linearizações da cinética de adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudosegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t : 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L^{-1} ; m : 8 g L^{-1} ; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).

No estudo destes modelos de difusão, considera-se o valor do coeficiente de determinação (R^2) para aceitação ou não do modelo, de modo que quanto mais próximo de 1,00, mais adequadamente o modelo se ajusta. Sendo que para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, deve-se ainda comparar os valores de Q_{eq} obtidos pelos modelos com os valores de Q_{eq} experimental, que é a média dos valores de Q_{eq} obtidos no teste de tempo de contato (FEBRIANTO et al., 2009). Sendo assim, para os biossorventes casca, endosperma e endosperma + tegumento de pinhão manso, obteve-se, respectivamente, 0,702; 0,762 e 0,672 mg g^{-1} como Q_{eq} experimental (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Cr^{3+} pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Modelos cinéticos	Bioissorvente		
	C	E	E + T
Pseudoprimeira ordem			
K_1 (min^{-1})	-0,004	-0,001	-0,012
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,083	0,089	0,250
R^2	0,771	0,040	0,977
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,702	0,762	0,672
Pseudossegunda ordem			
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,189	8,788	0,258
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,774	0,756	0,764
R^2	0,998	1,000	0,994
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,702	0,762	0,672
Elovich			
A ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,764	0,774	0,402
B (g mg^{-1})	-0,020	-0,007	0,071
R^2	0,583	0,736	0,882

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

Analisando os resultados dos modelos cinéticos, observa-se que o modelo de pseudoprimeira ordem (Tabela 2), que indica a predominância de fisiossorção no processo adsorativo, não apresentou um ajuste adequado para os três bioissorventes, uma vez que os valores de R^2 obtidos foram baixos e os valores de Q_{eq} calculados não foram próximos aos do Q_{eq} experimental. De acordo com Farooq et al. (2011), o modelo de pseudoprimeira ordem não apresenta ajuste para a grande maioria dos sistemas de bioissorção, acarretando em uma baixa aplicabilidade deste em estudos cinéticos de adsorção. Esta tendência pode ser observada em trabalhos que objetivaram avaliar a capacidade de bioissorventes para remoção de Cr de soluções aquosas, os quais também não encontraram ajuste para o modelo de pseudoprimeira ordem (ELANGO VAN et al., 2008; VAGHETTI et al., 2008; SANTOS et al., 2012; MENEGHEL et al., 2013; RUBIO et al., 2013; BERTAGNOLI et al., 2014).

O modelo de pseudossegunda ordem apresentou os melhores valores de R^2 para os três bioissorventes, com valores de Q_{eq} calculado (0,774; 0,756 e 0,764 $mg\ g^{-1}$) próximos aos de Q_{eq} experimental (0,702; 0,762 e 0,672 $mg\ g^{-1}$) (Tabela 2). Isto indica que o processo de adsorção de Cr^{3+} pelos três bioissorventes é de natureza química, com a ocorrência de ligações químicas envolvendo forças de valência e o compartilhamento de elétrons entre os bioissorventes e o Cr^{3+} (OLIVEIRA et al., 2008; FENG et al., 2011; HO e McKAY, 1998; HO e McKAY, 1999).

Os valores de R^2 encontrados na aplicação do modelo cinético de Elovich (Tabela 2) demonstram que este modelo também não é satisfatório para explicar a cinética de adsorção. De acordo com Tseng et al. (2003), o modelo de Elovich explica satisfatoriamente a quimiossorção de gases em superfícies sólidas sem dessorção de produtos. Contudo, este modelo tem sido adaptado e utilizado na tentativa de explicar o processo de adsorção de espécies metálicas em bioissorventes, uma vez que seus parâmetros (A e B) podem ser usados para interpretar e compreender a taxa inicial do processo adsorção como também a natureza dos sítios envolvidos no processo adsorptivo (HOSSAIN et al., 2012).

Conforme citado anteriormente, o modelo de difusão intrapartícula possui boa aplicabilidade para adsorventes que possuem morfologia porosa e com grande superfície específica. Na avaliação do ajuste deste modelo considera-se o valor de R^2 e os valores de C_i , que indica se a reta passa ou não sobre a origem dos eixos de Q_{eq} vs $t^{1/2}$. Neste caso, a reta passará sobre os eixos de origem quando o valor de C_i for igual a zero, indicando que a difusão é a etapa limitante do processo adsorptivo (ROCHA et al., 2012).

Desta forma, na aplicação do modelo de difusão intrapartícula (Tabela 3), observa-se que para os bioissorventes casca e endosperma + tegumento, a linearização gerou apenas uma reta com valores de R^2 satisfatórios, e que para o bioissorvente endosperma de pinhão manso ocorreram três retas, sendo que apenas a reta C apresentou valores de R^2 satisfatórios. Contudo, para os três materiais, os valores de C_i foram diferentes de zero, demonstrando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo adsorptivo, o qual pode ser governado tanto pela difusão quanto pelo transporte externo com adsorção em superfície (VADIVELAN e KUMAR, 2005; GUNDOGDU et al., 2009). Além disto, o valor de C_i indica a espessura da camada limite de adsorção, de modo que quanto maior o seu valor maior será a amplitude da difusão de superfície na etapa limitante do processo (BOPARAI et al., 2011).

Cabe salientar que a equação de difusão intrapartícula é uma representação aproximada da cinética de difusão dos poros, sem considerar os impactos possíveis da dimensão destes. 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).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Cr^{3+} pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Bissorvente	Parâmetros	Reta A	Reta B	Reta C
C	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,004	--	--
	C_i (mg g^{-1})	0,993	--	--
	R^2	0,967	--	--
E	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,010	0,002	0,005
	C_i (mg g^{-1})	1,086	1,151	1,105
	R^2	0,932	0,753	0,983
E + T	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,002	--	--
	C_i (mg g^{-1})	1,160	--	--
	R^2	0,972	--	--

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E+T: endosperma + tegumento de pinhão manso; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

Analisando o ajuste de todos os modelos cinéticos considerados neste trabalho, pode-se afirmar que para os três bioissorventes, o processo adsorvativo ocorre por quimiossorção. Neste tipo de adsorção ocorre um efetivo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, proporcionando uma forte ligação entre estes dois componentes, ocorrendo principalmente ligações covalentes polares (MELO, 2009). O fato do adsorvato se ligar mais fortemente ao bioissorvente é de grande importância, uma vez que em processos de descontaminação de corpos hídricos, é desejável que os contaminantes estejam fortemente aderidos no bioissorvente e não retornem para a solução.

3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsorvativo

3.4.1 Porcentagens de remoção

Os resultados obtidos no cálculo das porcentagens de remoção (Tabela 4) demonstram que os três bioissorventes apresentaram comportamento semelhante, com as maiores porcentagens de remoção nas concentrações de 60 e 80 mg L^{-1} . Pode ser observado ainda que conforme se aumentam as concentrações iniciais de Cr^{3+} , ocorre uma diminuição da

capacidade de adsorção dos biossorventes, culminando com porcentagens de remoção da ordem de 70% para a casca, 76% para o endosperma e 72% para o endosperma + tegumento na maior concentração inicial de Cr^{3+} utilizada neste trabalho (200 mg L^{-1}).

A diminuição na remoção de adsorvatos devido ao aumento de sua concentração inicial está relacionada com a maior ocupação dos sítios de adsorção presentes no material adsorvente, podendo ocorrer ainda um aumento na competição por estes sítios ativos, acarretando na diminuição da eficiência de adsorção (PURANIK e PAKNIKAR, 1999; SINGHA e DAS, 2011), assim, com a saturação dos sítios ativos e com a maior competição por estes, o incremento da concentração do adsorvato não proporcionará uma maior taxa de remoção, acarretando em uma menor remoção.

Comparando-se as porcentagens de remoção dos três biossorventes com o carvão ativado observa-se que este último possui maior capacidade de remoção de Cr^{3+} das soluções até a concentração de 100 mg L^{-1} , de modo que a partir de 120 mg L^{-1} os três biossorventes apresentaram maiores porcentagens de remoção. A superioridade do carvão ativado era de certa forma esperada, uma vez que este material pode ser considerado como um adsorvente de alta capacidade. Contudo, as maiores taxas de remoção observadas nas maiores concentrações iniciais de Cr^{3+} pelos três biossorventes sugerem uma boa capacidade de adsorção por estes.

Deve-se destacar que os materiais biossorventes em estudo não foram submetidos a nenhuma modificação ou ativação química, sendo que o uso destes materiais sem modificação química visa à produção de adsorventes com boa capacidade de remediação de compartimentos contaminados e que apresentem baixo custo, de modo que umas das principais causas do alto custo do carvão ativado é justamente o processo de modificação e ativação do mesmo (GIRODS et al., 2009).

Tabela 4. Porcentagens de remoção de Cr^{3+} de pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Adsorvente	C_0 (mg L^{-1})									
	5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
C	59,22	74,31	85,05	89,33	89,57	84,22	81,36	78,05	74,73	70,04
E	44,32	74,82	85,41	89,82	89,53	85,78	81,43	77,39	74,86	76,71
E + T	59,28	74,42	85,18	89,92	89,81	84,16	81,61	78,44	77,13	72,48
CA	99,04	99,37	98,13	97,17	94,12	89,28	80,73	70,68	66,82	54,36

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado; C_0 : concentração inicial.

Por meio dos resultados das porcentagens de remoção do metal Cr^{3+} foi possível ainda avaliar a capacidade dos biossorventes em reduzir os níveis deste metal para os valores da legislação brasileira, que é composta pelas resoluções do CONAMA nº 357/2005 e nº430/2011 e pela portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2005; BRASIL 2011a; BRASIL 2011b), as quais permitem, respectivamente, 0,50; 1,00 e 0,50 mg L^{-1} de Cr^{3+} . Neste sentido, as menores concentrações de Cr^{3+} encontradas após o processo adsorptivo utilizando a casca, o endosperma e o endosperma mais tegumento, foram, respectivamente, 2,04; 2,78 e 2,04 mg L^{-1} , demonstrando que neste caso, as soluções ainda não estariam aptas a serem lançadas em corpos hídricos. Contudo, cabe ressaltar que as concentrações iniciais de Cr^{3+} são altas e que a solução contaminada foi submetida ao processo de adsorção apenas uma vez, de modo que etapas sequenciais de adsorção poderão proporcionar uma efetiva descontaminação das soluções.

3.4.2 *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 que os coeficientes obtidos em suas linearizações são extremamente importantes para a interpretação dos dados obtidos no processo de adsorção.

Observa-se na Figura 7 que os três biossorventes e o carvão ativado apresentam isotermas do grupo L (Langmuir), com curvatura inicial voltada para baixo devido a diminuição da disponibilidade de sítios ativos com o aumento da concentração do adsorvato (GILES, 1960). Este tipo de isoterma permite ainda a obtenção da capacidade máxima de adsorção por meio de modelos matemáticos, como o de Langmuir (McCABE et al., 2001; MONTANHER et al., 2005).

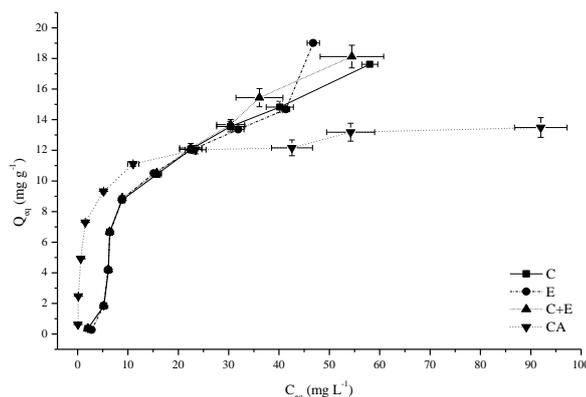


Figura 7. Isotermas de adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; m : 8 g L^{-1} ; t : 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Os resultados das linearizações das isotermas de adsorção pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) são apresentados na Figura 8 e na Tabela 5. Analisando os valores de R^2 obtidos nas linearizações observa-se que para os três biossorventes e para o carvão ativado, o modelo de Langmuir teve um bom ajuste, indicando que a adsorção ocorre em monocamadas (MONTANHER et al., 2005).

A capacidade máxima de adsorção apresentada pelo modelo de Langmuir (Q_m) demonstra que os três biossorventes avaliados neste trabalho possuem maior capacidade máxima de remoção em comparação com o carvão ativado ($C = 22,110$; $E = 18,200$; $E+T = 22,882$ e $CA = 13,552 \text{ mg g}^{-1}$), indicando que estes materiais possuem alto potencial para adsorção de Cr^{3+} , sendo que entre os biossorventes, o E+T apresentou maior capacidade de remoção, possibilitando a remoção de $22,882 \text{ mg}$ de Cr^{3+} em cada grama do biossorvente. Entretanto, deve-se ressaltar que as condições do processo adsorptivo foram otimizadas para avaliação dos biossorventes, de modo que o carvão ativado pode apresentar maior capacidade máxima de adsorção em outras condições. Os valores obtidos para o parâmetro R_L de Langmuir, para os três biossorventes e o carvão ativado, demonstram que o processo de adsorção é favorável, uma vez que os mesmos se encontram entre o intervalo de 0 e 1 (LIN e JUANG, 2002).

Com relação ao modelo de Freundlich, pode ser observado que os valores de R^2 obtidos para todos os materiais são relativamente próximos de 1,00, indicando que o processo de adsorção também ocorre em multicamadas. Neste caso, pode-se afirmar que os

biossorventes avaliados neste trabalho apresentam adsorção tanto em monocamadas como em multicamadas, existindo mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o adsorvato (MONTANHER et al., 2005; GONÇALVES Jr et al., 2012).

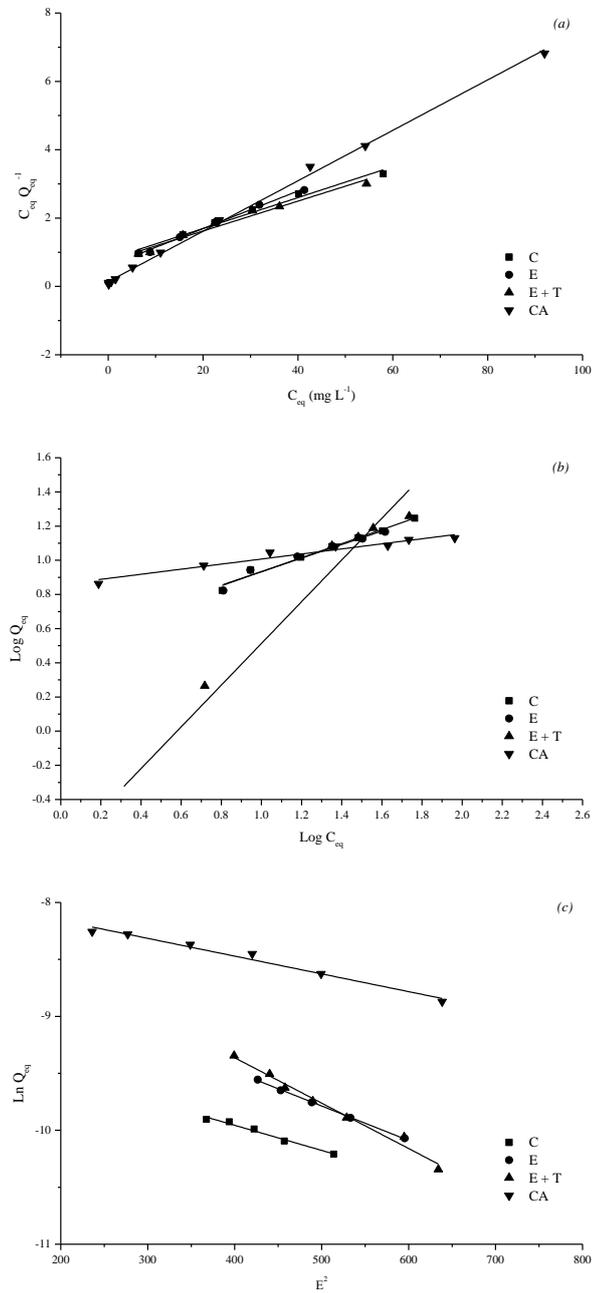


Figura 8. Linearizações das isothermas de adsorção de Cr^{3+} pelos adsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e carvão ativado (CA) para os modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Raduskevich (c) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; m : 8 g L^{-1} ; t : 60 min; pH : 5,5; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 5. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Modelo	Parâmetro	Adsorvente			
		C	E	E + T	CA
Langmuir	Q_m	22,110	18,200	22,882	13,552
	K_L	0,036	0,033	0,033	0,010
	R_L	0,123	0,133	0,0133	0,327
	R^2	0,983	0,995	0,972	0,983
Freundlich	K_f	2,435	2,529	0,819	7,224
	n	0,214	0,213	-0,864	6,739
	R^2	0,981	0,958	0,964	0,942
D-R	Q_d	$0,001 \times 10^{-1}$	$0,003 \times 10^{-1}$	$0,004 \times 10^{-1}$	$0,004 \times 10^{-1}$
	E	15,076	12,846	11,208	17,903
	R^2	0,975	1,000	0,981	0,975

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado; 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.

O parâmetro n de Freundlich indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente, sendo que quando estes valores são superiores a 1, há um forte indício da presença de sítios altamente energéticos, sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais (SODRÉ et al., 2001). Analisando este parâmetro para os três biossorventes observa-se que todos apresentaram valores inferiores a 1, indicando que não há a presença de sítios altamente energéticos, corroborando com o melhor ajuste do modelo de Langmuir.

Os valores de R^2 da linearização por Dubinin-Radushkevich demonstram que o processo adsorvativo de Cr^{3+} pelos três biossorventes e pelo carvão ativado também pode ser explicado pelos parâmetros deste modelo. A energia média de sorção de Dubinin-Radushkevich (E) é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, por meio da qual, pode-se definir se a adsorção é de caráter físico ou químico (WAN NGAH et al., 2008), onde 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 adsorvativo (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÀVERE et al., 2010). Desta forma, ao se analisar os valores de E para os três biossorventes e o carvão ativado, pode-se

afirmar que a adsorção química é predominante no processo adsortivo, corroborando novamente com melhor ajuste do modelo de Langmuir, uma vez que a adsorção química ocorre em monocamadas (RUTHVEN, 1984).

A capacidade máxima de adsorção (Q_m de Langmuir) dos bioissorventes em estudo foi ainda comparada com outros materiais bioissorventes (Tabela 6). Sendo assim, observa-se que os três bioissorventes obtidos a partir dos resíduos de pinhão manso apresentaram melhores capacidades máximas de adsorção que todos os materiais comparados, indicando que os mesmos são excelentes materiais para remoção de Cr^{3+} em solução.

Tabela 6. Estudo comparativo das capacidades máximas de adsorção de Cr^{3+} por bioissorventes

Bioissorvente	Q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Casca de pinhão manso	22,110	Este estudo
Endosperma de pinhão manso	18,200	Este estudo
Endospermas mais tegumento de pinhão manso	22,882	Este estudo
Farelo de arroz	0,130	Oliveira et al., 2005
<i>M. oleifera</i>	3,191	Meneghel, et al., 2013a
<i>C. abyssinica</i>	6,807	Rubio, et al., 2013a
Palha de sorgo	9,350	Garcia-Reyes e Rangel-Mendez, 2010
Palha de aveia	12,100	Garcia-Reyes e Rangel-Mendez, 2010

3.4.3 Caracterização dos grupos funcionais do adsorvente após o processo adsortivo

Conforme salientado anteriormente, realizou-se a caracterização dos grupos funcionais presentes na estrutura dos bioissorventes saturados com Cr^{3+} (após o processo adsortivo) por espectrometria de IR. De modo que os resultados deste procedimento (Figura 9) demonstram que praticamente não ocorreram modificações nos grupos funcionais dos materiais, em comparação aos espectros de IR realizados nos bioissorventes não saturados com Cr^{3+} .

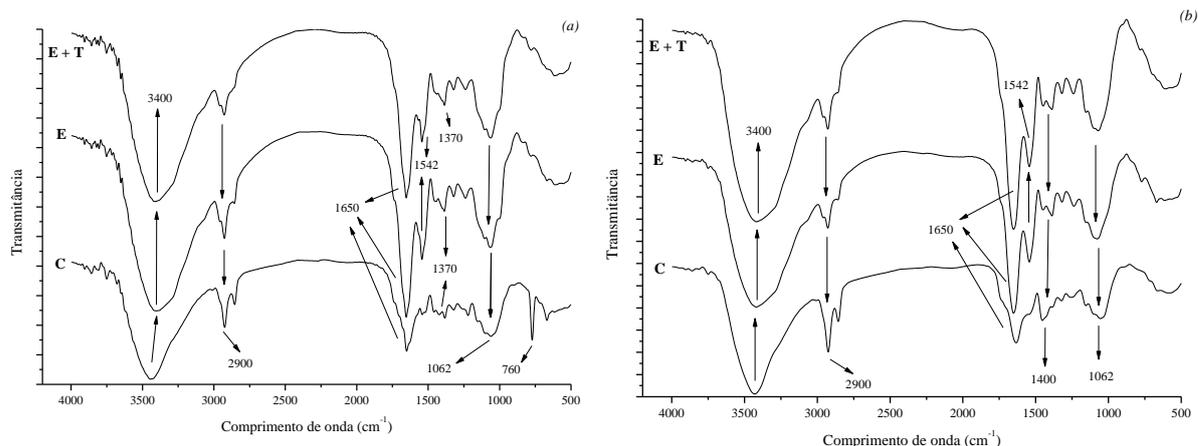


Figura 9. Espectros de infravermelho dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) antes (a) e após a adsorção com Cr^{3+} .

A única diferença que pode ser destacada é a ausência de vibrações na banda em 760 cm^{-1} , para a casca de pinhão manso saturada com Cr^{3+} , sugerindo que os grupos funcionais que se encontravam nesta banda (N contendo bioligantes) fazem parte do processo de adsorção.

3.5 Dessorção

Os estudos envolvendo a dessorção de espécies metálicas de materiais adsorventes são importantes para a avaliação da capacidade de regeneração do adsorvente para uso em ciclos de sorção/dessorção. Esta é uma característica importante e desejável para um adsorvente, possibilitando um melhor uso do material e menores custos em processos de remediação em larga escala.

Os resultados da dessorção de Cr^{3+} dos biossorventes e do carvão ativado (Tabela 7) revelam que a remoção do Cr^{3+} adsorvido nos materiais adsorventes foi baixa, principalmente para os biossorventes. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que a adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes é de natureza química, conforme indicado pelos resultados já descritos, pois, segundo Namasivayam et al. (1998), baixas taxas de dessorção geralmente sugerem que o adsorvato se encontra fortemente ligado aos sítios ativos do adsorvente por quimiossorção.

Cabe ressaltar que o aumento da concentração de HCl ou a utilização de outras substâncias para promover a dessorção pode possibilitar melhores resultados, como por exemplo, o ácido nítrico (HNO_3), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o hidróxido de sódio (NaOH) ou ainda o complexante EDTA (SEKHAR et al., 2004; BERNARDO et al., 2009).

Tabela 7. Porcentagens médias de adsorção e dessorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Adsorvente	Adsorção (%)	Dessorção (%)
C	78,30	2,21
E	77,40	1,56
E + T	78,80	1,62
CA	84,60	9,26

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado.

3.6 Termodinâmica de adsorção

A temperatura modifica o processo adsorptivo alterando as espontaneidade deste e as forças que interagem na adsorção do soluto aos sítios ativos do adsorvente. O estudo da interferência da temperatura na adsorção de Cr^{3+} pelos três biossorventes avaliados neste trabalho foi realizado por meio da termodinâmica do processo, sendo que os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso

Biossorvente	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C	15	6,5625	0,3251			
	30	6,6250	0,0551			
	45	6,7238	-0,1343	4,736	15,3147	0,9521
	60	6,7500	-0,3640			
E	15	6,5138	0,5396			
	30	6,5938	0,1094			
	45	6,7500	-0,3208	8,799	28,6781	0,9549
	60	6,8600	-0,7509			
E + T	15	6,5188	0,5263			
	30	6,5800	0,1535			
	45	6,7225	-0,2192	7,638	24,8517	0,9409
	60	6,8263	-0,5920			

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (kJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia (J mol^{-1}).

Observando os valores de Q_{eq} obtidos nos ensaios com diferentes temperaturas (Tabela 8) pode-se inferir que houve um aumento gradual, porém de baixa significância, na quantidade adsorvida por unidade de biossorvente, o que evidencia a influência da temperatura no processo de biossorção de Cr^{3+} . De acordo com Khattri e Singh (2000), de maneira geral, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na adsorção em sistemas líquido/sólido, uma vez que maiores valores de temperatura proporcionam um aumento na solubilidade e conseqüentemente, uma diminuição no potencial químico, acarretando em uma menor adsorção. Entretanto, vários trabalhos relacionados com a utilização de biossorventes na remoção de metais demonstram que um aumento da temperatura pode promover um aumento na adsorção (MENEGHEL et al., 2013a; MENEGUEL et al., 2013b; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b; RUBIO et al., 2013c).

Os valores de ΔH (entalpia) positivos encontrados para os três biossorventes indicam que o sistema de adsorção é endotérmico (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) pode ser considerada como o principal critério para indicação da espontaneidade de um sistema quando são mantidas condições de temperatura e pressão constantes (CRINI e BADOT, 2008), de modo que valores negativos de ΔG indicam a natureza espontânea da reação (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008a), onde quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais energeticamente favorável será o processo adsorativo (DEBRASSI et al., 2011). Neste trabalho, para os três biossorventes, observa-se que em temperaturas menores (15 e 30 °C) os valores de ΔG são positivos, ao passo que em valores de temperatura maior, os valores apresentam-se negativos. Isto demonstra que o aumento da temperatura proporciona um aumento na quantidade de Cr^{3+} adsorvida devido ao aumento da espontaneidade do processo de adsorção (FAROOQ et al., 2011).

Com relação à entropia (ΔS) do processo adsorativo, valores positivos deste parâmetro caracterizam um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo de adsorção, proporcionando uma maior capacidade adsorativa (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008a). Para os três biossorventes estudados neste trabalho, obtiveram-se valores de ΔS positivos, sugerindo assim, que há um aumento na desordem do sistema o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons de Cr^{3+} (LIU et al., 2005; SINGHA e DAS, 2011).

3.7 Destinação dos adsorventes após o processo adsorativo

Um importante aspecto relacionado com a aplicabilidade dos biossorventes para remoção de íons metálicos é a possibilidade de recuperação do material adsorvente e do metal

adsorvido por este, principalmente quando o metal apresenta alto valor comercial. Existem diversas formas de recuperação do adsorvente e do adsorvato em sistemas de remoção de contaminantes, com destaque para os processos de regeneração do adsorvente (dessorção) e incineração, a qual apresenta grande viabilidade quando os materiais utilizados para o processo adsorativo possuem baixo custo e alta disponibilidade (PARK et al., 2010).

Neste trabalho, devido à baixa dessorção de Cr^{3+} dos biossorventes após o processo adsorativo e também à alta disponibilidade e o baixo custo da matéria prima utilizada para produção dos biossorventes, pode-se considerar que a melhor destinação para os biossorventes após a remoção de Cr^{3+} de soluções aquosas será a incineração. Outro ponto favorável a este procedimento é a possibilidade de uso do calor da queima do material para geração de energia térmica, uma vez que o material é de origem vegetal e consequentemente pode ser utilizado como combustível.

4 CONCLUSÃO

As condições ideais do processo adsorptivo entre os biossorventes e os íons de Cr^{3+} são: pH de solução de 5,5, 8,0 g L^{-1} de biossorvente em solução e tempo de contato de 60 min.

Os estudos cinéticos demonstraram que a adsorção de Cr^{3+} pelos três biossorventes ocorre por quimiossorção, com um melhor ajuste do modelo de pseudosegunda ordem.

A linearização das isotermas de adsorção demonstrou que os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich se ajustam ao comportamento dos biossorventes no processo adsorptivo de Cr^{3+} , indicando a ocorrência de quimiossorção por mono e multicamadas. Nas condições deste trabalho, as capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir foram, respectivamente, para a casca (C), o endosperma (E), o endosperma + tegumento (E+T) e o carvão ativado (CA), 22,11; 18,20; 22,88 e 13,55 mg g^{-1} .

Os estudos de dessorção demonstraram que o HCl não se apresentou como um bom agente de dessorção, inviabilizando o uso dos biossorventes em fluxos de sorção/dessorção.

A termodinâmica revelou que o processo de adsorção de Cr^{3+} pelos biossorventes é endotérmico, com aumento da desordem do sistema conforme ocorre a adsorção, corroborando ainda os resultados que indicam que o processo ocorre por quimiossorção.

Pode-se assim, concluir que os três biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso possuem capacidade de remoção de Cr^{3+} de soluções aquosas, podendo ser utilizados em sistemas de remediação de recursos hídricos contaminados com este metal.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, n. 1, p. 170-183, 2012.

AOAC. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2516-2527, 2008.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxic Substances Index**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/az/a.html>>. Acesso em 15 Out 2013.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 11, n. 6, p. 2469-2479, 1999.

BAJPAI, J.; SHRISVASTAVA, R.; BAJPAI, A. K. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. **Colloids Surface A**, v. 236, n. 1, p. 81-90, 2004.

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

BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1, p. 66-71, 2010.

BERNARDO, G. R.; RENE, R. J.; CATALINA, A. T. M. Chromium(III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 6, p. 845-854, 2009.

BHATTI, H. N. et al. Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 1, p. 218-227, 2010.

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

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

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

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

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

CHOPPALA G.; BOLAN, N.; PARK, J. H. Chapter two – chromium contamination and its risk management in complex environmental settings. **Advances in Agronomy**, v. 120, n. 2, p. 129-172, 2013.

CONTRAN, N. et al. State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: from sowing to biodiesel and by-products. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 3, p. 202-215, 2013.

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.

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.

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

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v 216, n. 1-4, p. 351-359, 2010.

FACT. **The Jatropha handbook**: from cultivation to application. Holanda, 2010, 172 p.

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

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 2-3, p.616–645, 2009.

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

GABALLAH, I.; KILBETUS, G. Recovery of heavy metal ions through descontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, n. 1-3, p. 241-286, 1998.

GAO, X. L.; CHEN, C. T. A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1901–1911, 2012.

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

GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1, p. 60-68, 2007.

GARG, U. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1149-1157, 2008.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GIRODS, P. et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 491-501, 2009.

GONÇALVES Jr., A. C. Comparison between an anionic exchanger of chitosan quaternary ammonium salt and a commercial exchanger in the extraction of available phosphorus in soils. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.

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

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2, p. 134-142, 2008.

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

HO, Y. S.; MACKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process and Biochemistry**, v. 34, n. 3, p. 451-465, 1999.

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

HOSSAIN, M. A. et al. 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. 5, p. 87-104, 2012.

INTERNATIONAL UNION PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: PAQUOT, C, HAUFENNE, A (Org.) **Determination of moisture and volatiles matter content**. Oxford: Blackwell, 1988.

IQBAL, M.; SAEED, A.; ZAFAR, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1-3, p. 161-171, 2009.

JACQUES, R. C. et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 2, p. 193-198, 2007.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 120, n. 3-4, p. 283-294, 2000.

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

KURNIAWAN, T. A. et. al. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 315-326, 2002.
LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229-242, 2008.

MALLICK, S.; DASH, S. S.; PARIDA, K. M. Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from $\text{NH}_3\text{-SO}_2$ leaching. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 419-425, 2006.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013a.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, n. 4, p. 1383-1396, 2013b.

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

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

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.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbono from *Jatropha* husk, an agro-industrial solid waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 2, p. 181-184, 2007.

OFOMAJA, A. E. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 7, p. 1491-1499, 2010.

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

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

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86-102, 2010.

PASCOAL-NETO, C. et al. 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. 2, p. 143-151, 1995.

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

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

PROLA, L. D. T. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, n. 2, p. 328-340, 2013.

PURANIK, P. PAKNIKAR, K. M. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal system. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 3, p. 269-276, 1999.

ROCHA, O. R. S. Evaluation of adsorption process using green coconut mesocarp for removal of reactive gray BF-2R dye. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. 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.

RUBIO, F. et al. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. Byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p. 25-40, 2013a.

RUBIO, F. et al. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead(II) removal from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 1, p. 1-10, 2013b.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 3, p. 227-233, 2013c.

SALEM, A.; SENE, R. A. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 4, p. 619-628, 2011.

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; SMITHA, T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 2, p. 178-186, 2010.

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

SCIBAN, M. et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 402-409, 2007.

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

SHTANGEEVA, I.; STEINNES, E.; LIERHAGEN, S. Macronutrients and trace elements in rye and wheat: Similarities and differences in uptake and relationships between elements. **Environmental and Experimental Botany**, v. 70, n. 2-3, p. 259-265, 2011.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids Surface B**, v. 84, n. 2, p. 221-232, 2011.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. Boca Raton: CRC Press, 1999, 288 p.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

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

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

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbono derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple termo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering and Research Design**, v. 89, n. 3, p. 335-340, 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.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.

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

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

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

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Science**, v. 20, n. 5, p. 1168-1176, 2008.

WANG, Y.; TSANG, D. C. W. Effects of solution chemistry on arsenic(V) removal by low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Science**, v. 25, n. 8, 2291-2298, 2013.

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.

YADAV, S. K. et al. Bioaccumulation and phyto-translocation of arsenic, chromium and zinc by *Jatropha curcas* L.: Impact of dairy sludge and biofertilizer. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4616-4622, 2009.

CAPÍTULO III – ARTIGO II – REMOÇÃO DE CÁDMIO(II) DE SOLUÇÕES POR ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a remoção de Cd^{2+} de soluções aquosas por meio do processo de adsorção utilizando três biossorventes oriundos da biomassa de pinhão manso (casca, endosperma e endosperma + tegumento). Para tanto, realizaram-se testes em batelada onde avaliou-se o efeito do pH da solução, da massa de adsorvente, do tempo de contato, de diferentes concentrações iniciais de Cd^{2+} e da temperatura da solução durante o processo adsorptivo. A elucidação dos mecanismos que controlam a adsorção foi realizada pelo estudo da cinética, das isotermas de adsorção e da termodinâmica do processo adsorptivo. As condições ideais para a realização do processo adsorptivo foram: pH de solução de 5,5 e 8 g L⁻¹ de massa de biossorvente por volume de solução, com um tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 60 min. De acordo com o modelo de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção foram, respectivamente, para a casca, o endosperma e o endosperma + tegumento de pinhão manso, 29,665; 19,562 e 34,674 mg g⁻¹, com o predomínio de quimiossorção em monocamadas. Os resultados encontrados permitem concluir que os três biossorventes oriundos da biomassa de pinhão manso apresentam grande potencial para a remediação de recursos hídricos contaminados com Cd^{2+} , com destaque para o material obtido a partir da mistura do endosperma mais tegumento da semente.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, adsorventes naturais, remediação de recursos hídricos, cádmio.

ABSTRACT

This work was developed with the objective of evaluate the removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by means of the adsorption process using three biosorbents derived from *Jatropha* biomass (bark, endosperm and endosperm + seed coat). For that, tests were conducted in batch which were evaluated the effect of solution pH, adsorbent mass, contact time, different initial concentrations of Cd^{2+} and the temperature of the solution during the adsorptive process. The elucidation of the mechanisms that controlling the adsorption was performed by the study of the kinetics, the adsorption isotherms and thermodynamics of the adsorptive process. The ideal conditions for the realization of the adsorptive process were: solution pH of 5.5 and 8 g L^{-1} of biosorbent mass per volume of solution, with a contact time between adsorbent and adsorbate of 60 min. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacities were, respectively, to the bark, endosperm and endosperm + seed coat of *Jatropha*, 29.665, 19.562 and 34.674 mg g^{-1} , with the predominance of chemisorption in monolayer. The results allow conclude that the three biosorbents derived from the biomass of *Jatropha* offers a great potential for the remediation of water contaminated with Cd^{2+} , highlighting the material obtained from the mixture of endosperm and seed coat.

Key-words: Agroindustrial residues, natural adsorbents, remediation of water resources, cadmium.

1 INTRODUÇÃO

A poluição com metais gerada por atividades antropogênicas modernas nos setores industriais, agrícolas e de mineração vem causando grande preocupação em todo o globo terrestre (HINRICHSEN e TACIO, 2002; GALUNIN et al., 2014). Neste cenário, os recursos hídricos apresentam grande importância, uma vez que os metais tóxicos são os principais poluentes do ambiente aquático (LI et al., 2014).

Dentre os metais tóxicos, o cádmio (Cd) possui um elevado potencial de toxidez, sendo considerado atualmente como a sétima substância química mais perigosa do mundo (ATSDR, 2013). Este metal é utilizado em uma grande variedade de atividades antropogênicas, apresentando maior uso na produção de baterias, pigmentos, plásticos e pesticidas agrícolas (YAVUZ et al., 2007). Além disto, o Cd também é frequentemente encontrado como contaminante em fertilizantes agrícolas e em resíduos de mineração de zinco, cobre e chumbo (ICdA, 2001). Com relação aos recursos hídricos, as principais fontes de entrada de Cd são a mineração e fundição (águas de drenagem, águas residuais, bacia de rejeitos de descarga e escoamento das águas pluviais das áreas de minas), as operações de galvanoplastia, a aplicação de fertilizantes contaminados, as plantas de tratamento de esgoto urbano e industrial, bem como os aterros e depósitos de resíduos perigosos (ATSDR, 2008).

O Cd possui alta capacidade acumulativa no corpo humano, promovendo efeitos prejudiciais aos sistemas cardiovascular (coração e vasos sanguíneos), gastrointestinal (digestivo), neurológico (sistema nervoso), renal (sistema urinário e rins), reprodutivo e respiratório (desde o nariz até os pulmões), além de efeitos deletérios durante o período de desenvolvimento dos órgãos, sendo considerado ainda como um poderoso agente cancerígeno (ATSDR, 2013; ZHANG et al., 2014).

Para remoção de contaminantes metálicos de soluções aquosas são utilizadas várias estratégias, com destaque para a precipitação química e física, troca iônica, extração por solventes, bioacumulação por plantas aquáticas ou microrganismos, filtração por membranas e adsorção (JIMENEZ et al., 2004; BESSBOUSSE et al., 2008; ALI et al., 2013; LI et al., 2014).

Com relação à adsorção, o principal material utilizado é o carvão ativado, contudo, o mesmo apresenta alto custo de produção, o que pode inviabilizar o processo de remoção de contaminantes em grande escala (SANTHI et al., 2010). Sendo assim, o uso de materiais alternativos para produção de adsorventes vem sendo incentivado pela pesquisa, onde as

principais fontes de matérias primas são os resíduos agroindustriais (VALDMAN et al., 2001). Cabe salientar que o uso de resíduos agroindustriais como adsorventes apresenta vantagens devido ao seu baixo custo, possibilidade de uso sem tratamento e serem oriundos de fontes renováveis.

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) vem sendo incentivado como uma planta produtora de óleo para a produção de biodiesel em vários países do globo terrestre (FACT, 2010), sendo que após a extração do óleo de suas sementes são geradas grandes quantidades de resíduo vegetal, o qual possui baixa possibilidade de utilização (YE et al., 2009). Desta forma, a possível utilização deste resíduo como um adsorvente de substâncias tóxicas, como o Cd, pode aumentar o valor da cadeia produtiva desta espécie, possibilitando assim, a descontaminação ambiental aliada à sustentabilidade econômica do seu cultivo.

Com base nestas informações, este trabalho objetivou avaliar a capacidade de remoção de Cd^{2+} de soluções aquosas por três biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso (casca, endosperma e endosperma + tegumento) em diferentes condições experimentais (massa de adsorvente, pH da solução, tempo de contato e concentração inicial de Cd^{2+} nas soluções) por meio do processo de adsorção, determinando-se os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e a termodinâmica do processo adsorptivo. Realizou-se ainda a comparação dos três adsorventes avaliados neste trabalho com um adsorvente comercial.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas experimentais deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, no *campus* de Marechal Cândido Rondon-PR, Brasil.

2.1 Obtenção e preparo dos materiais adsorventes

Os materiais adsorventes (biossorventes) avaliados neste trabalho foram produzidos a partir da biomassa de frutos de plantas de pinhão manso cultivadas na estação experimental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, localizada no município de Pato Bragado-PR, Brasil. No momento da coleta dos frutos as plantas desta espécie se encontravam com quatro anos de idade, sendo que o cultivo das mesmas foi realizado sem qualquer tipo de fertilização. Os frutos de pinhão manso coletados foram secos a sombra por 45 dias e então armazenados para posterior uso.

Os três materiais adsorventes foram produzidos a partir de diferentes tipos de resíduo dos frutos de pinhão manso, sendo utilizada a casca dos frutos desta espécie para produzir o primeiro adsorvente (adsorvente C), a torta obtida após a extração do óleo do endosperma das sementes pinhão manso para produzir o segundo adsorvente (adsorvente E) e a torta obtida após a extração do óleo do endosperma com a presença do tegumento das sementes de pinhão manso para produzir o terceiro adsorvente (adsorvente E+T). Mesmo não sendo utilizada para produção de biodiesel, a casca dos frutos de pinhão manso foi avaliada pelo fato de que este é o primeiro material residual gerado no processamento dos frutos desta espécie. A extração química geralmente empregada na extração do óleo de pinhão manso (extração por solventes) produz resíduos semelhantes ao adsorvente E. Já a extração mecânica do óleo das sementes de pinhão manso (prensagem) gera um resíduo similar ao utilizado para obtenção do adsorvente E+T (FACT, 2010). Deste modo, os três adsorventes escolhidos para este trabalho objetivaram simular condições reais de reaproveitamento dos resíduos desta atividade.

Após a secagem dos frutos de pinhão manso os mesmos foram separados nas três matérias primas supracitadas, as quais foram trituradas e peneiradas com granulometria entre 14 e 60 mesh, sendo em seguida, secas em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C durante 48 h. Para os adsorventes E e E+T, após a desidratação das matérias primas, realizou-se a extração do óleo vegetal por meio de um sistema tipo Soxhlet durante 4 h (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1988), seguida de uma nova secagem em estufa a 80 °C durante 24 h para total evaporação do solvente (n-hexano) utilizado na extração do óleo vegetal.

2.2 Caracterização dos biossorventes

A caracterização dos três adsorventes avaliados neste trabalho foi realizada pela determinação dos seus grupos funcionais, da sua morfologia, pela quantificação das suas cargas superficiais e dos metais presentes em sua estrutura.

A determinação dos grupos funcionais dos biossorventes foi realizada por meio dos seus espectros em infravermelho (IR), 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 brometo de potássio (KBr).

Na caracterização morfológica dos biossorventes utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV.

Como procedimento desta etapa, as amostras foram depositadas em uma fita adesiva de carbono dupla face fixada em um suporte de amostra, seguida por uma metalização com ouro (Au) até a espessura de aproximadamente 30 nm, utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

Por meio da determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes realizou-se a quantificação das suas cargas superficiais. O pH_{PCZ} refere-se ao pH no qual o balanço das cargas superficiais do adsorvente é nula. Como procedimento, para cada um dos materiais, 50 mg de massa dos biossorventes foram adicionadas em 50 mL de soluções aquosas de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a 0,05 e 0,5 mol L⁻¹, com valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos em concentração de 0,1 mol L⁻¹. Após 24 h de agitação (200 rpm) em cada uma das soluções, os valores finais de pH foram mensurados, 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).

Para quantificação inicial dos metais presentes na estrutura dos biossorventes realizou-se uma digestão nitroperclórica dos materiais (AOAC, 2005), com posterior determinação das concentrações de 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 com atomização por chama (FAAS) (WELZ e SPERLING, 1999).

2.3 Preparo das soluções fortificadas e condições experimentais

Todas as soluções de Cd²⁺ utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da diluição do sal nitrato de Cd [Cd(N₂O₆).4H₂O] da Sigma-Aldrich[®], grau P.A., com pureza superior a 99% diluído em água ultrapura tipo I.

Todos os testes experimentais de adsorção foram realizados em triplicata e sistema de batelada utilizando-se erlenmeyers de 125 mL e 50 mL de solução. Após cada um dos testes, as soluções foram filtradas com auxílio de papel filtro qualitativo (Unifil), para separação do biossorvente e da solução líquida, e alíquotas da solução líquida foram retiradas para determinação quantitativa de Cd²⁺ por FAAS (WELZ e SPERLING, 1999).

2.4 Efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsorvivo

Para obtenção da quantidade ideal de massa dos adsorventes a ser utilizada, bem como da melhor condição de pH da solução durante o processo adsorvivo, realizaram-se experimentos variando estes dois fatores. Para tanto, as diferentes quantidades de massa (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 g), para cada um dos biossorventes, foram testadas em diferentes soluções de Cd^{2+} com quatro condições de pH pré-definidas (4,0; 5,0; 6,0 e 7,0), sendo que os valores de pH foram ajustados com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%), ambos na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nesta etapa a velocidade de agitação (200 rpm), o tempo de agitação (1,5 h), a temperatura das soluções ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e a concentração de Cd^{2+} nas soluções (10 mg L^{-1}) foi constante.

Após a execução dos testes de batelada, as soluções foram filtradas com auxílio de papel filtro qualitativo (Unifil) para separação do biossorvente e da solução líquida, sendo então realizada a determinação quantitativa Cd^{2+} na solução. A partir dos resultados obtidos pode-se calcular a porcentagem de remoção de Cd^{2+} das soluções por meio da Equação 1:

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

onde: $\%R$ é a porcentagem de remoção do metal pelo biossorvente, C_{eq} é a concentração de Cd^{2+} em equilíbrio (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de Cd^{2+} na solução (mg L^{-1}).

2.5 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

Com a definição da quantidade de massa (0,4 g) e do pH ideal (5,5), procederam-se testes para avaliar o efeito do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min). Nessa etapa mantiveram-se constantes a velocidade de agitação (200 rpm), a temperatura das soluções ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e a concentração de Cd^{2+} nas soluções (10 mg L^{-1}). O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir do valor obtido para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio por meio da Equação 2.

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

onde: Q_{eq} é a quantidade de Cd^{2+} adsorvida por unidade de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$), m é a massa do biossorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial de Cd^{2+} na solução ($mg\ L^{-1}$), C_{eq} é a concentração de Cd^{2+} em solução no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$) e V é o volume de solução utilizado (L).

Os resultados obtidos foram utilizados para elucidar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, sendo empregados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.6 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsortivo

O estudo do efeito de diferentes concentrações iniciais de Cd^{2+} em solução (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 $mg\ L^{-1}$) foi realizado com as condições ideais de massa dos biossorventes (0,4 g), pH da solução (5,5) e tempo de contato (60 min). Durante este procedimento a velocidade de agitação (200 rpm) e a temperatura das soluções (25 °C) foi constante. O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) na concentração de 0,1 $mol\ L^{-1}$.

Por meio das Equações 1 e 2 foram obtidas, respectivamente, as porcentagens de remoção de Cd^{2+} (%R) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}), sendo este último parâmetro utilizado para a obtenção das isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduschkevich (D-R).

Para comparar a capacidade de remoção de Cd^{2+} pelos adsorventes avaliados neste trabalho com um adsorvente comercial, realizaram-se experimentos, nas mesmas condições utilizadas para os biossorventes, com o carvão ativado P.A. Synth[®], o qual é amplamente utilizado na remoção de poluentes em matrizes aquosas (OLIVEIRA et al., 2008).

Outro procedimento realizado nesta etapa foi a determinação dos componentes estruturais presentes nos biossorventes após o processo adsortivo. Para tanto, amostras dos biossorventes foram retiradas após a execução do processo de adsorção e submetidas a técnicas de espectrometria de IR, sendo utilizadas as mesmas condições descritas no item 2.2.

2.7 Dessorção

Para avaliação da dessorção de Cd^{2+} dos biossorventes avaliados neste trabalho e do adsorvente comercial (carvão ativado), realizaram-se testes com as massas obtidas após os experimentos envolvendo as diferentes concentrações iniciais de Cd^{2+} . Estas massas foram obtidas após a filtragem das soluções em equilíbrio, realizando-se ainda a sua secagem em

estufa a 60 °C durante 24 h. Após isto, cada um das massas dos bioissorventes foram colocadas em contato com 50 mL de solução de HCl (Vetec, 37%) a 0,1 mol L⁻¹, procedendo-se em seguida a agitação destas soluções a 200 rpm e 25 °C durante 60 min. Após a determinação da concentração de Cd²⁺ desorvida em solução, a porcentagem de desorção foi calculada por meio da Equação 3:

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

onde: %D é a porcentagem de desorção de Cd²⁺ pelo bioissorvente e $C_{eq(des)}$ (mg L⁻¹) e $C_{eq(ads)}$ (mg L⁻¹) referem-se, respectivamente, as concentrações de Cd²⁺ desorvidas e adsorvidas no equilíbrio pelo bioissorvente.

2.8 Efeito da temperatura no processo adsorptivo (termodinâmica)

Para avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados testes em diferentes condições de temperatura da solução (15, 30, 45 e 60 °C), com a concentração inicial de Cd²⁺ correspondente as maiores porcentagens de remoção para os três bioissorventes (80 mg L⁻¹ para o bioissorvente C, 120 mg L⁻¹ para o bioissorvente E e 80 mg L⁻¹ para o bioissorvente E + T). Nesta etapa mantiveram-se constantes o pH da soluções (5,5), a massa dos bioissorventes (0,4 g), a velocidade de agitação (200 rpm) e o tempo de contato entre bioissorvente e solução (60 min).

Os dados obtidos foram utilizados para determinação dos parâmetros termodinâmicos e investigação da natureza do processo adsorptivo. Para tanto, foram calculadas a energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 4), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) (Equação 5) (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

onde: 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 biossorventes

Os espectros de infravermelho (IR) dos três biossorventes avaliados neste trabalho são apresentados na Figura 1, onde observa-se a presença de vibrações nas bandas 760, 1062, 1370, 1542, 1650, 2900 e 3400 cm^{-1} .

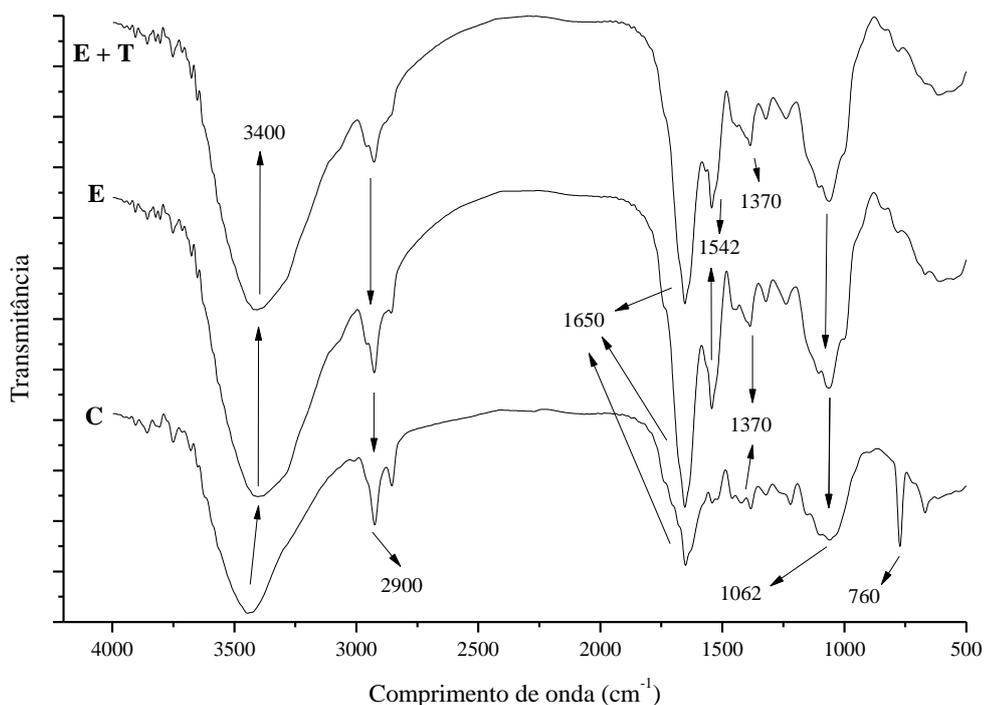


Figura 1. Espectros de infravermelho dos biossorventes: casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).

A banda larga e forte em 3400 cm^{-1} para os três biossorventes pode ser atribuída ao alongamento vibracional de ligações hidroxila (O-H), as quais são comumente encontradas em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GARG et al. 2008; GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010; FENG

et al., 2011). Os alongamentos vibracionais encontrados na região de 2900 cm^{-1} podem estar relacionados com a presença de ligações C-H, as quais são encontradas em grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007; IQBAL et al., 2009). As bandas presentes em 1650, 1542 e 1370 cm^{-1} podem ser atribuídas a presença de alongamentos vibracionais de ligações do tipo C-O, presentes em amidas e grupos carboxílicos (HAN et al., 2010), sendo que a vibração em 1650 cm^{-1} pode ser proporcionada ainda pela presença de ligações do tipo C=O, constituinte de grupos carbonila e carboxilatos, presentes em compostos lignocelulósicos (JACQUES et al., 2007; TONGPOOTHORN et al., 2011). As bandas em 1542 e 1370 cm^{-1} podem também ocorrer devido a presença de ligações C=C de compostos aromáticos (PAVAN et al., 2008). Cabe salientar ainda que a banda em 1370 cm^{-1} pode ser proporcionada pela vibração de ligações do tipo C-H de celuloses, hemicelulose e lignina (SMITH, 1999). O alongamento vibracional obtido em 1062 cm^{-1} pode estar relacionado com a ocorrência de ligações do tipo C-O, presentes na lignina e em fenóis, a qual possui grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para íons metálicos (PASCOAL NETO et al., 1995; GUO et al., 2008; HAN et al., 2010). A banda encontrada em 760 cm^{-1} , para o biossorvente produzido a partir da casca de pinhão manso, demonstra a possível presença de nitrogênio (N) contendo bioligantes (BARKA et al., 2010).

Em resumo, os principais compostos com capacidade de fazer ligações com íons metálicos em solução encontrados na estrutura dos biossorbentes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso, são as proteínas, a lignina, a celulose, a hemicelulose, a lignocelulose, os grupos hidroxílicos, carboxílicos, carbonílicos e os fenóis (KURNIAWAN et al., 2008; DERMIBAS, 2008). De maneira geral, os materiais de origem vegetal são constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (PEHLIVAN et al., 2009). Cabe ressaltar que os resultados encontrados nos espectros de IR para os três biossorbentes, são similares aos obtidos por Tongpoothorn et al. (2011) e Prola et al. (2013) que também trabalharam com a biomassa de frutos de pinhão manso para produção de biossorbentes.

A avaliação da morfologia dos adsorbentes realizada por MEV (Figura 2) demonstra que os três materiais apresentam uma morfologia bastante irregular, indicando a presença de uma superfície porosa. Materiais que apresentam estas características apresentam, geralmente, uma alta superfície específica, o que proporciona boa capacidade de adsorção.

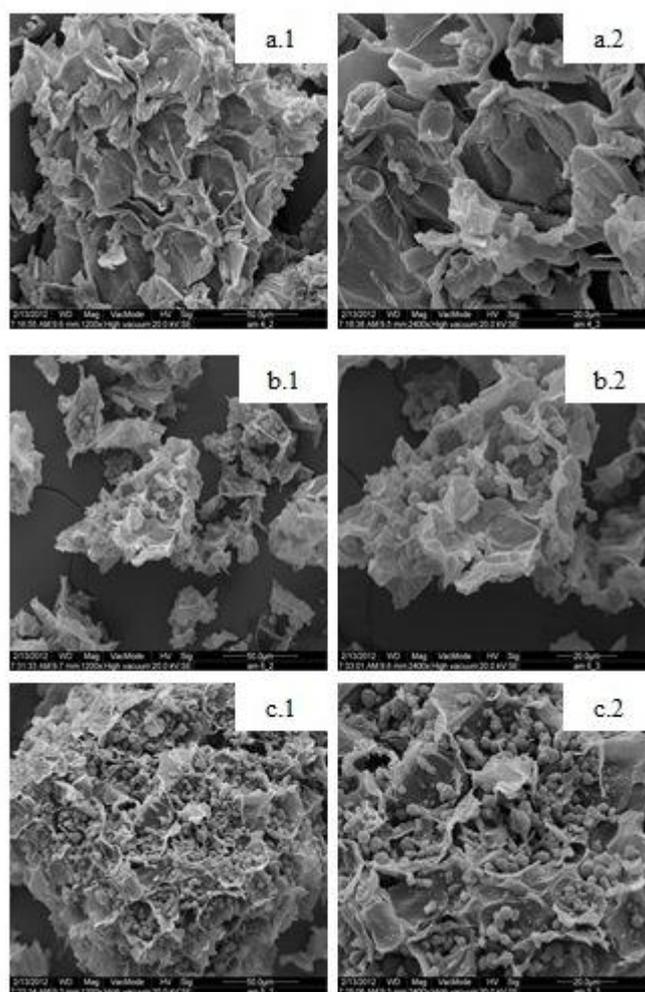


Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biossorventes casca de pinhão manso (a.1 = 1200x e a.2 = 2400x), endosperma de pinhão manso (b.1 = 1200x e b.2 = 2400x) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c.1 = 1200x e c.2 = 2400x).

Os resultados obtidos na determinação das cargas superficiais (pH_{PCZ}) dos biossorventes, nas duas concentrações de KCl utilizadas (0,05 e 0,5 mol L⁻¹), demonstram que em valores de pH entre 5 e 6 (Figura 3) o balanço das cargas é nulo, ou seja, nestas condições de pH o equilíbrio entre cargas positivas e negativas é 0 (zero). Assim sendo, quando o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} ocorrerá a predominância de cargas superficiais positivas na superfície dos biossorventes devido a protonação desta, ao passo que em valores de pH de solução superiores ao pH_{PCZ} as cargas superficiais predominantes serão negativas, favorecendo a adsorção de cátions (MIMURA et al., 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011). Os valores de pH_{PCZ} obtidos para os três biossorventes são próximos aos encontrados por

Namasivayam et al. (2007), que relataram um valor de pH_{PCZ} de 7,2 para a casca de pinhão manso.

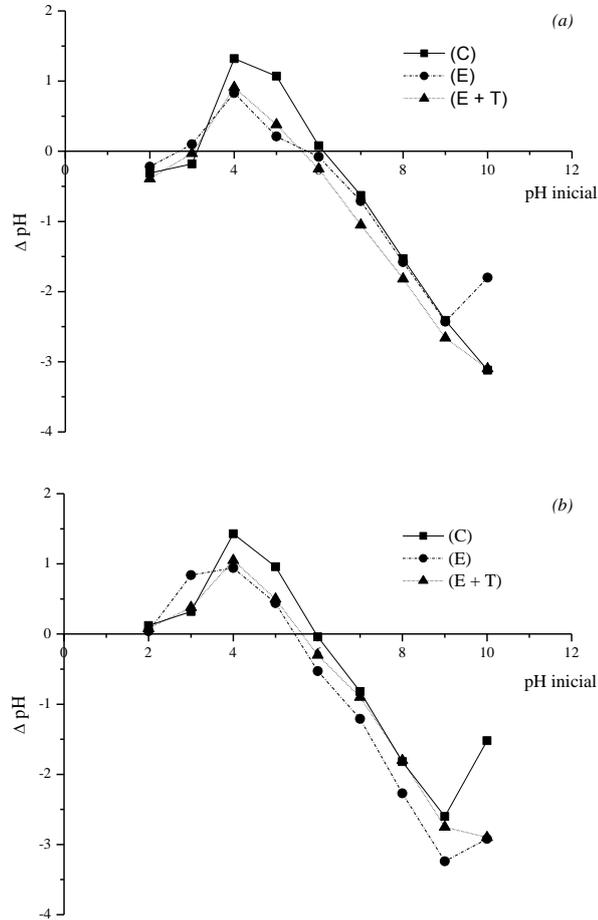


Figura 3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl 0,05 (a) e 0,5 (b) mol L⁻¹ dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinha manso (E + T).

A quantificação das concentrações de metais presentes nos biossorventes antes do seu uso (Tabela 1) demonstra que as concentrações de Cd^{2+} ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado (FAAS). Estes resultados eram esperados, uma vez que as plantas dificilmente acumulam elementos tóxicos em suas estruturas reprodutivas (SHTANGEEVA et al., 2011).

Tabela 1. Concentrações iniciais de metais nos três biossorventes em estudo

Biossorvente	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg ⁻¹ -----			-----mg kg ⁻¹ -----						
C	36,10	12,75	5,93	6,70	268,00	196,00	23,00	<0,005	<0,01	<0,01
E	25,03	13,50	8,83	37,00	107,00	54,00	95,00	<0,005	<0,01	<0,01
E + T	26,68	15,92	8,35	31,33	107,00	94,00	64,00	<0,005	<0,01	<0,01

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Limites de quantificação do FAAS: K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução no processo adsorativo

A avaliação da influência do pH no processo adsorativo (Figura 4) demonstra que a capacidade de adsorção de Cd²⁺ pelos biossorventes casca de pinhão manso (C) e endosperma mais tegumento de pinhão manso (E + T) é pouco influenciada pela variação deste fator. Para o endosperma de pinhão manso (E) observa-se que quando o pH da solução encontra-se entre 4,0 e 5,0 há uma maior remoção de Cd²⁺.

O pH exerce influência sobre propriedades da superfície dos adsorventes, grupos funcionais e estado iônico das espécies metálicas, sendo um importante fator a ser considerado na adsorção de íons metálicos (HOSSAIN et al., 2012). De maneira geral, em pH ácido haverá uma forte competição pelos sítios ativos do adsorvente entre o excesso de íons H⁺ e os íons metálicos em solução, por outro lado, em pH básico, os sítios de ligação do adsorvente podem não ser ativados, havendo ainda a possibilidade de ocorrer a complexação e precipitação dos metais em solução, isto irá promover um menor contato entre adsorvente e adsorvato, acarretando em baixa adsorção (SARI et al., 2007; DEMIRBAS, 2009). Desta forma, correlacionando os resultados obtidos na determinação do pH_{PCZ} e dos testes de pH, escolheu-se o valor de 5,5 como ideal para o processo de adsorção.

Os resultados obtidos no estudo da influência da quantidade de massa dos biossorventes (Figura 4) demonstram que a partir de 0,2 g ocorre uma alta taxa de remoção de Cd²⁺, a qual permanece relativamente estável até a quantidade de 1,2 g. Considerando que esta etapa experimental foi conduzida com uma baixa concentração de Cd²⁺ em solução (10 mg L⁻¹), a quantidade de massa considerada como ideal foi a de 0,4 g, visando assim, a garantia de uma efetiva remoção deste metal nas etapas posteriores. Devido aos estudos de massa dos biossorventes serem realizados em soluções de 50 mL, calculou-se a proporção de massa por volume em L, onde a quantidade de 0,4 g em 50 mL corresponde a 8,0 g L⁻¹.

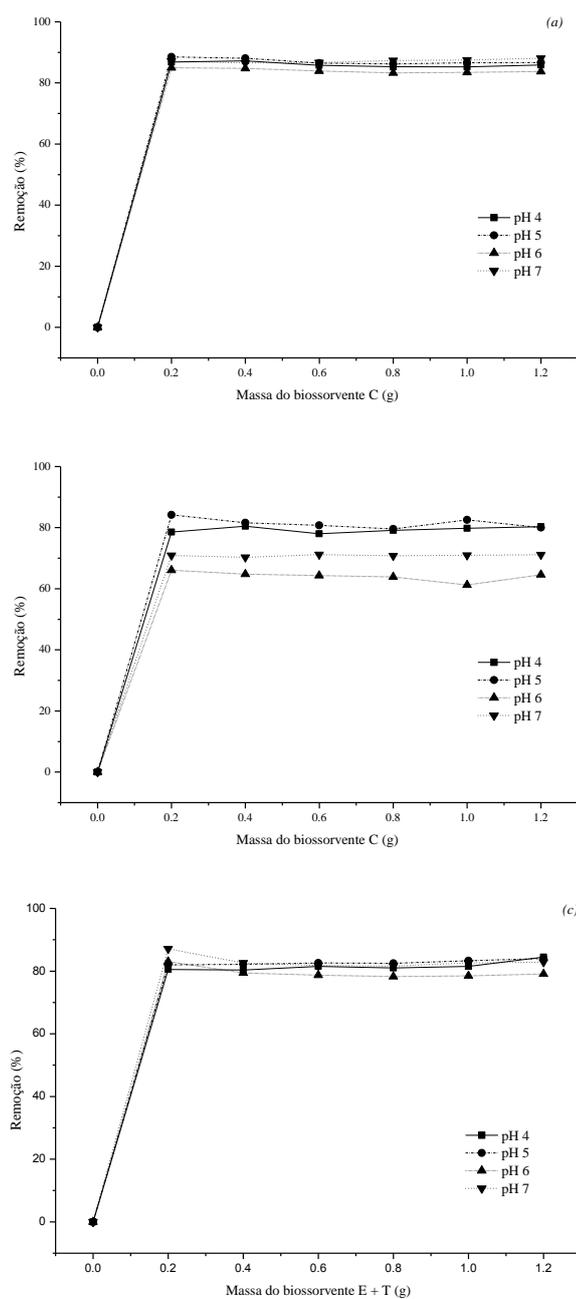


Figura 4. Efeito da massa da casca de pinhão manso (a), endosperma de pinhão manso (b) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c) na remoção de Cd²⁺ de soluções com diferentes valores de pH (C₀: 10 mg L⁻¹; t: 90 min; 200 rpm; 25 °C).

A variação da quantidade de massa utilizada no processo adsorptivo modifica a área superficial do material adsorvente e o número de sítios ativos disponíveis para adsorção (OFOMAJA, 2010; VAGHETTI et al., 2008), de modo que o aumento da massa proporciona aumento nestas duas características. Porém, ao se utilizar uma quantidade de massa muito

elevada, poderá ocorrer uma diminuição na remoção do adsorvato, uma vez que há uma redução na área superficial total do biossorvente devido a formação de agregados e a ocorrência de sítios ativos vazios no interior destes agregados proporcionada pela ausência de contato destes com os íons metálicos em solução (MONTANHER et al., 2005; HO e OFOMAJA, 2006; KUMAR e PORKODI, 2007).

As taxas médias de remoção de Cd^{2+} pelos biossorventes em estudo encontradas foram, respectivamente, 86; 74 e 82% para a casca de pinhão manso (C), o endosperma de pinhão manso (E) e o endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).

3.3 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

O estudo do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato proporciona a elucidação do período mínimo necessário para ocorrer o equilíbrio no sistema adsorvativo. Neste trabalho, os resultados obtidos para este fator (Figura 5) demonstram que após 60 min de contato, para os três materiais, o sistema entra em equilíbrio dinâmico, não ocorrendo grande variação na quantidade adsorvida (Q_{eq}) após este tempo. Pode-se afirmar então que o tempo de contato ideal entre os biossorventes e as soluções de Cd^{2+} é de 60 min, o que corrobora os resultados obtidos por Garg et al. (2008) ao estudarem a adsorção de Cd^{2+} em torta de pinhão manso.

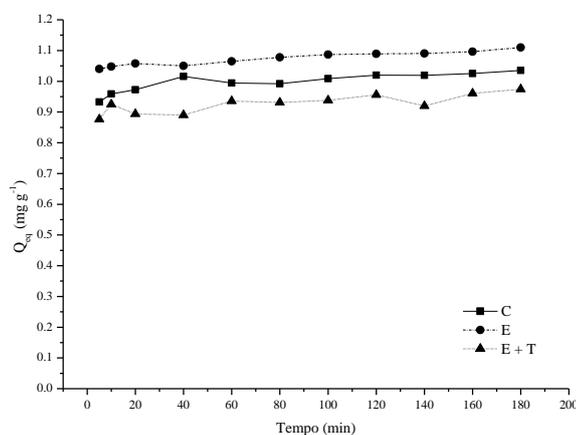


Figura 5. Quantidade adsorvida de Cd^{2+} em função de diferentes tempos de contato para os biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L^{-1} ; m: 8 g L^{-1} ; pH: 5,5; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Os 60 min necessários para a obtenção da máxima remoção de Cd^{2+} pelos biossorventes estudados neste trabalho pode ser considerado como curto, uma vez que, geralmente, são necessários maiores tempos de contato para obtenção de altas taxas de remoção, os quais podem chegar a até 180 min (GUO et al., 2008; SCIBAN et al., 2007; ARGUN e DURSUN, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011; MENEGHEL et al., 2013a; RUBIO et al., 2013a). Cabe ressaltar que uma rápida remoção efetiva de contaminantes de soluções é extremamente importante e desejável para os biossorventes, o que favorece a sua viabilidade e o potencial de uso em processos de descontaminação em sistemas de batelada ou fluxo contínuo.

O estudo do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato permite ainda a elucidação dos mecanismos que controlam o processo adsorptivo, os quais são determinados pela cinética de adsorção. Desta forma, realizou-se o estudo da cinética de adsorção por meio de modelos comumente conhecidos e estabelecidos, sendo eles o modelo de pseudoprimeira, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, de modo que os resultados da aplicação destes modelos podem ser visualizados na Figura 6 e nas Tabelas 2 e 3.

No estudo destes modelos de difusão, considera-se o valor do coeficiente de determinação (R^2) para aceitação ou não do modelo, sendo que quanto mais próximo de 1,00, mais adequadamente o modelo se ajusta. Para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem deve-se ainda comparar os valores de Q_{eq} obtidos pelos modelos com os valores de Q_{eq} experimental, que é a média dos valores de Q_{eq} obtidos no teste de tempo de contato (FEBRIANTO et al., 2009). Os valores de Q_{eq} experimental obtidos para os biossorventes casca (C), endosperma (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) foram, respectivamente, 0,998; 1,074 e 0,927 mg g^{-1} (Tabela 2).

Ao se avaliar os parâmetros fornecidos pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem (Tabela 2) observa-se que este modelo não se ajusta adequadamente para os três biossorventes (os valores de R^2 foram baixos e os valores de Q_{eq} calculados não foram próximos aos do Q_{eq} experimental). Deste modo, pode-se afirmar que não há predominância de fisiossorção no processo adsorptivo, uma vez que o modelo de pseudoprimeira ordem indica este tipo de adsorção.

De acordo com Farooq et al. (2011), o modelo de pseudoprimeira ordem geralmente não apresenta ajuste para a grande maioria dos sistemas de biossorção, o que pode ser observado em outros trabalhos que objetivaram avaliar a capacidade de remoção de Cd^{2+} de

soluções aquosas por meio de biossorventes (AZOUAOU et al., 2010; LI et al., 2012; MENEGHEL et al., 2013a; RUBIO et al., 2013a).

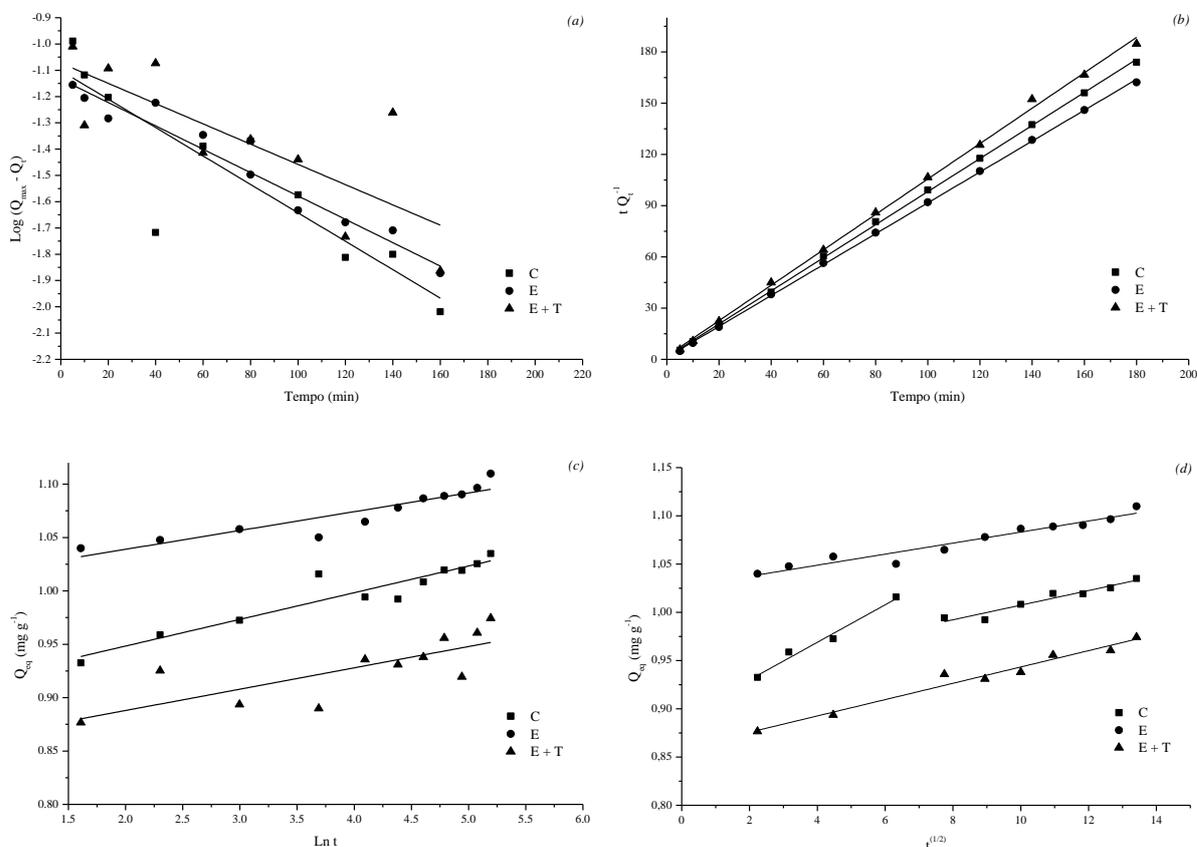


Figura 6. Linearizações da cinética de adsorção de Cd^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t : 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L^{-1} ; m : 8 g L^{-1} ; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).

O modelo de pseudossegunda ordem teve o melhor ajuste entre todos os modelos cinéticos para os três biossorventes, uma vez que os seus valores de R^2 foram excelentes (1,000 para C e E e 0,999 para E + T) e os valores de Q_{eq} calculado (1,033 mg g^{-1} para C; 1,106 mg g^{-1} para E e 0,965 mg g^{-1} para E + T) foram próximos aos de Q_{eq} experimental (0,998 mg g^{-1} para C; 1,074 mg g^{-1} para E e 0,927 mg g^{-1} para E + T) (Tabela 2). Desta forma, pode-se afirmar que o processo adsorptivo entre os íons de Cd^{2+} e os sítios ativos dos três biossorventes ocorre por meio de adsorção química, com a atuação de forças de valência e o compartilhamento de elétrons (OLIVEIRA et al., 2008; FENG et al., 2011; HO e McKAY, 1999).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Cd^{2+} pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Modelos cinéticos	Bioissorvente		
	C	E	E + T
Pseudoprimeira ordem			
K_1 (min^{-1})	-0,012	-0,010	-0,009
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,079	0,073	0,084
R^2	0,757	0,958	0,546
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,998	1,074	0,927
Pseudossegunda ordem			
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,674	0,657	0,554
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	1,033	1,106	0,965
R^2	1,000	1,000	0,999
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,998	1,074	0,927
Elovich			
A ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,898	1,004	0,848
B (g mg^{-1})	0,025	0,018	0,020
R^2	0,883	0,833	0,557

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

Os resultados de R^2 obtidos para o modelo de Elovich (Tabela 2) foram muito baixos, demonstrando que este modelo cinético não se ajusta e conseqüentemente não pode ser utilizado para entendimento da cinética de adsorção. De maneira geral, o modelo cinético de Elovich apresenta melhores ajustes em sistemas que envolvem a quimiossorção de gases em superfícies sólidas sem dessorção de produtos (TSENG et al., 2003). Entretanto, alguns autores vêm utilizando este modelo na tentativa de explicar o processo de adsorção de espécies metálicas em bioissorventes, uma vez que seus parâmetros (A e B) podem ser usados para interpretar e compreender a taxa inicial do processo adsorção como também a natureza dos sítios envolvidos no processo adsorvativo (HOSSAIN et al., 2012).

Outro modelo aplicado para elucidação da cinética de adsorção é o de difusão intrapartícula, o qual possui boa aplicabilidade para adsorventes que possuem morfologia porosa e com grande superfície específica. A avaliação deste modelo utiliza os valores de R^2 e

o valor de C_i , que indica se a reta gerada pela aplicação do modelo passa ou não sobre a origem dos eixos de Q_{eq} vs $t^{1/2}$, neste caso, a reta passará sobre os eixos de origem quando o valor de C_i for igual a zero, indicando que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo adsorativo (ROCHA et al., 2012).

Os resultados da aplicação do modelo de difusão intrapartícula (Tabela 3) demonstram que para a o bioissorvente C a linearização gerou duas retas, com valores de R^2 relativamente satisfatórios, ao passo que para os bioissorventes E e E+T foi obtida apenas uma reta. Em todos os casos os três materiais apresentaram valores de C_i diferentes de zero, demonstrando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo adsorativo, o qual pode ser governado tanto pela difusão quanto pelo transporte externo com adsorção em superfície (VADIVELAN e KUMAR, 2005; GUNDOGDU et al., 2009). O valor de C_i indica ainda a espessura da camada limite de adsorção, de modo que quanto maior o seu valor maior será a amplitude da difusão de superfície na etapa limitante do processo, destacando-se, neste caso, o bioissorvente E (BOPARAI et al., 2011).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Cd^{2+} pelos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Bissorvente	Parâmetros	Reta A	Reta B
C	K_{id} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,019	0,008
	C_i ($mg\ g^{-1}$)	0,891	0,932
	R^2	0,968	0,919
E	K_{id} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,006	--
	C_i ($mg\ g^{-1}$)	1,030	--
	R^2	0,935	--
E + T	K_{id} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,008	--
	C_i ($mg\ g^{-1}$)	0,859	--
	R^2	0,965	--

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E+T: endosperma + tegumento de pinhão manso; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

Ao se considerar a aplicabilidade de todos os modelos cinéticos utilizados neste trabalho, pode-se afirmar que o processo adsorativo entre os íons de Cd^{2+} e os três bioissorventes ocorre por quimiossorção. Neste tipo de adsorção ocorre uma efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, proporcionando uma forte ligação entre estes dois

componentes, ocorrendo principalmente ligações covalentes polares (MELO, 2009). A ocorrência de adsorção química, com maiores forças de ligação entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente é uma característica importante, uma vez que em processos de descontaminação de corpos hídricos é desejável que os contaminantes estejam fortemente aderidos ao adsorvente e não retornem facilmente para a solução.

3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsortivo

3.4.1 Porcentagens de remoção

Na avaliação das porcentagens de remoção de Cd^{2+} pelos bioadsorventes (Tabela 4), observa-se que para os três bioadsorventes as maiores taxas de remoção deste metal foram obtidas no intervalo de concentração entre 60 e 100 mg L^{-1} . Dentre os três materiais bioadsorventes, o endosperma de pinhão manso (E) foi o que apresentou as menores taxas de remoção, com capacidade de remover cerca de 70% da quantidade de Cd^{2+} em solução quando utilizou-se uma concentração de 200 mg L^{-1} , ao passo que a casca (C) e o endosperma mais tegumento de pinhão manso (E + T) apresentaram capacidade de remover aproximadamente 90% do metal na mesma concentração supracitada.

Apesar das diferenças encontradas para as porcentagens de remoção, os três materiais apresentaram comportamento semelhante com o aumento das concentrações de Cd^{2+} , ocorrendo inicialmente um aumento da taxa de remoção e posteriormente uma diminuição deste parâmetro. A diminuição na remoção de adsorvatos devido ao aumento de sua concentração inicial está relacionada com a maior ocupação dos sítios de adsorção presentes no material adsorvente, podendo ocorrer ainda um aumento na competição por estes sítios ativos, acarretando na diminuição da eficiência de adsorção (PURANIK e PAKNIKAR, 1999; SINGHA e DAS, 2011), assim, com a saturação dos sítios ativos e com a maior competição por estes, o incremento da concentração do adsorvato não proporcionará uma maior taxa de remoção, acarretando em uma menor remoção em relação à concentração inicial.

O comparativo das porcentagens de remoção dos três bioadsorventes com um adsorvente comercial (carvão ativado) demonstra que este último possui uma capacidade de remoção de Cd^{2+} das soluções superior aos adsorventes, porém, com destaque para o endosperma mais tegumento (E + T) a partir de 160 mg L^{-1} , que se apresentou superior ao carvão ativado. A eficiência de remoção de contaminantes metálicos em soluções líquidas pelo carvão ativado é bastante conhecida, uma vez que o mesmo é considerado como um

adsorvente de alta capacidade. Neste sentido, o comparativo com este material se mostra importante para demonstrar a eficiência dos bioadsorventes em estudo, de modo que os resultados obtidos neste comparativo permitem afirmar que os bioadsorventes em estudo possuem potencial para remoção de Cd^{2+} de soluções aquosas.

Merece destaque o fato de que os materiais bioadsorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso não foram submetidos a nenhuma modificação ou ativação química, ao passo que o carvão ativado é obtido por meio destes processos, o que é a principal causa do seu alto custo (GIRODS et al., 2009). A utilização de materiais residuais que apresentam boas capacidades de remoção de contaminantes sem a sua modificação ou ativação é extremamente desejável, pois diminui os custos do tratamento de efluentes ou recursos hídricos contaminados, que é um dos principais entraves deste processo.

Tabela 4. Porcentagens de remoção de Cd^{2+} de pelos bioadsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Adsorvente	C_0 (mg L ⁻¹)									
	5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
C	85,86	91,75	92,14	93,63	94,22	93,48	92,58	90,54	88,81	89,51
E	66,44	75,76	86,81	89,85	91,61	90,07	85,94	82,63	78,08	70,17
E + T	74,28	88,87	93,41	94,88	94,64	94,18	94,37	94,08	91,52	89,97
CA	96,91	98,67	98,71	98,69	98,15	97,85	97,01	95,05	91,95	84,35

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado; C_0 : concentração inicial.

Os resultados obtidos nas porcentagens de remoção do metal Cd^{2+} das soluções contaminadas foram utilizados para se obter a quantidade deste metal presente nas soluções após o processo adsorptivo, sendo estes valores comparados com a legislação brasileira, que é composta pelas resoluções do CONAMA nº 357/2005 e nº430/2011 e pela portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2005; BRASIL 2011a; BRASIL 2011b), as quais permitem, respectivamente, 0,01; 0,20 e 0,005 mg L⁻¹ de Cd^{2+} . As menores concentrações de Cd^{2+} nas soluções após o processo adsorptivo com a casca, o endosperma e o endosperma mais tegumento, foram, respectivamente, 0,71; 1,68 e 1,29 mg L⁻¹, e desta forma, estas soluções ainda apresentam-se contaminadas de acordo com a legislação brasileira. Cabe salientar que as concentrações iniciais de Cd^{2+} utilizadas são altas e que a solução

contaminada foi submetida ao processo de adsorção apenas uma vez, de modo que etapas sequenciais de adsorção poderão proporcionar uma efetiva descontaminação das soluções.

3.4.2 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 que os coeficientes obtidos em suas linearizações são extremamente importantes para a interpretação dos dados obtidos no processo de adsorção.

Os três biossorventes em estudo, bem como o carvão ativado, apresentaram isotermas do grupo L de Langmuir (Figura 7), que apresenta como característica uma curvatura voltada para baixo devido a diminuição da disponibilidade de sítios ativos com o aumento da concentração do adsorvato (GILES, 1960). Este tipo de isoterma permite ainda a obtenção da capacidade máxima de adsorção por meio de modelos matemáticos, como o de Langmuir (MONTANHER et al., 2005).

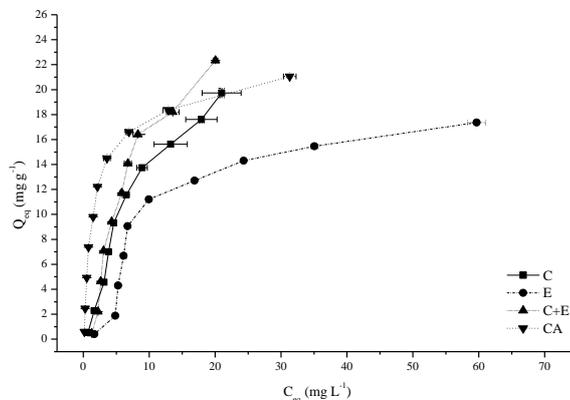


Figura 7. Isotermas de adsorção de Cd^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; m: 8 g L^{-1} ; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).

Para determinação da capacidade de adsorção dos biossorventes e dos principais parâmetros que envolvem o processo adsorptivo, as isotermas obtidas nos experimentos envolvendo o aumento das concentrações iniciais de Cd^{2+} foram linearizadas pelos modelos

matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Figura 8). No caso destas linearizações, a aplicabilidade do modelo matemático é avaliada pelo valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido. Sendo assim, os resultados das linearizações (Tabela 5) demonstram que para os três bioissorventes em estudo, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou, sugerindo que a adsorção de Cd^{2+} por estes materiais ocorre predominantemente em monocamadas (MONTANHER et al., 2005). O carvão ativado, por sua vez, apresentou um maior valor de R^2 no ajuste do modelo de Freundlich (0,991), porém, o modelo de Langmuir também apresentou um valor de R^2 satisfatório (0,984).

Ao se avaliar os valores de Q_m , que é a capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir, observa-se que os bioissorventes produzidos a partir da casca (C) e do endosperma mais tegumento de pinhão manso (E + T) apresentaram valores deste parâmetro superiores ao carvão ativado ($C = 29,665$; $E + T = 34,674$ e $CA = 22,692 \text{ mg g}^{-1}$), ao passo que para o endosperma de pinhão manso (E) obteve-se uma menor capacidade máxima de adsorção em relação a estes três materiais ($E = 19,562 \text{ mg g}^{-1}$), porém muito próximo ao carvão ativado. Estes resultados também indicam que os materiais adsorventes em estudo possuem alto potencial para adsorção de Cd^{2+} , entretanto, as condições do processo adsorptivo foram otimizadas para avaliação dos bioissorventes, de modo que o carvão ativado pode apresentar maior capacidade máxima de adsorção em outras condições.

Os valores obtidos para o parâmetro R_L de Langmuir, para os três bioissorventes e o carvão ativado, demonstram que o processo de adsorção é favorável, uma vez que os mesmos se encontram entre o intervalo de 0 e 1 (LIN e JUANG, 2002).

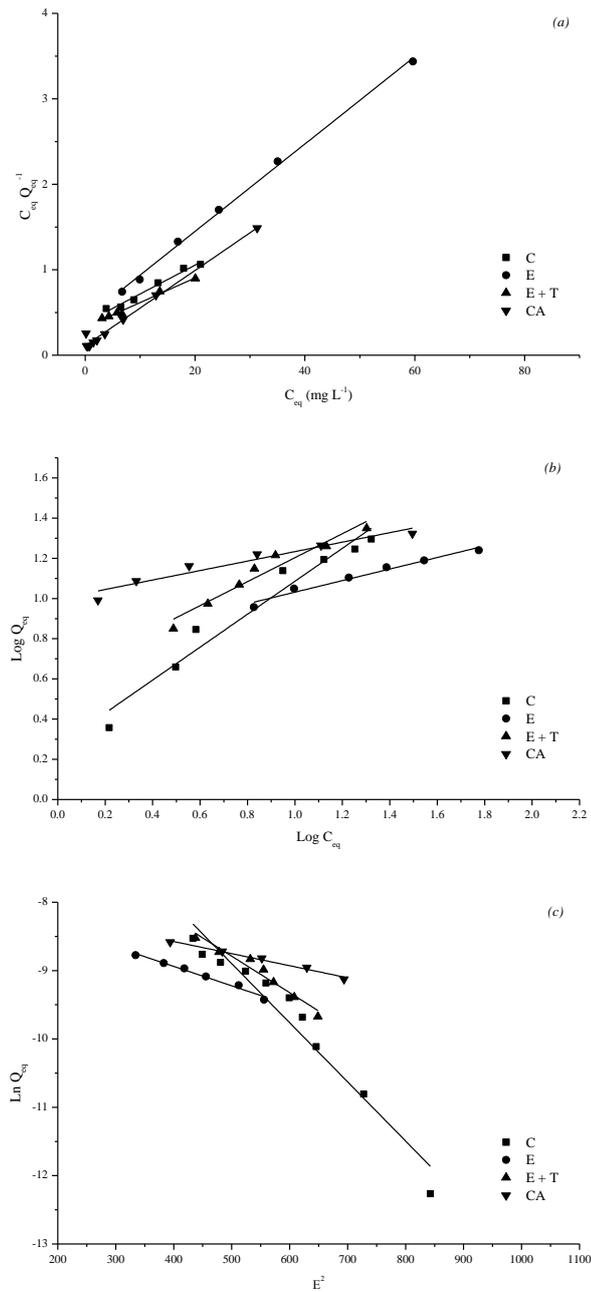


Figura 8. Linearizações das isothermas de adsorção de Cd^{2+} pelos adsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e carvão ativado (CA) para os modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Raduskevich (c) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; m: 8 g L^{-1} ; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).

Tabela 5. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Cd^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (c), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Modelo	Parâmetro	Adsorvente			
		C	E	E + T	CA
Langmuir	Q_m	29,665	19,562	34,674	22,693
	K_L	0,013	0,022	0,009	0,005
	R_L	0,281	0,186	0,346	0,506
	R^2	0,972	0,998	0,980	0,984
Freundlich	K_f	1,220	3,480	1,676	4,400
	n	0,218	0,214	0,362	3,331
	R^2	0,948	0,966	0,933	0,991
D-R	Q_d	$0,104 \times 10^{-1}$	$0,004 \times 10^{-1}$	$0,022 \times 10^{-1}$	$0,004 \times 10^{-1}$
	E	7,603	13,269	9,676	16,807
	R^2	0,944	0,977	0,947	0,979

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado; 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.

Com relação ao modelo de Freundlich, apesar dos seus valores de R^2 serem inferiores aos de Langmuir, os mesmos são relativamente próximos a 1,0, indicando que processo de adsorção também pode ocorrer em multicamadas. Desta forma, pode-se afirmar que os biossorventes avaliados neste trabalho apresentam adsorção tanto em monocamadas como em multicamadas, existindo mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o adsorvato (MONTANHER et al., 2005; GONÇALVES Jr et al., 2012).

Quando o parâmetro n de Freundlich (reatividade dos sítios ativos do adsorvente) são superiores a 1 considera-se que existe a presença de sítios altamente energéticos no material, os quais são os primeiros a serem ocupados pelos metais (SODRÉ et al., 2001). Neste caso, os três biossorventes apresentaram valores de n inferiores a 1, indicando que não há presença de sítios altamente energéticos, corroborando com o melhor ajuste do modelo de Langmuir, que preconiza a existência de sítios ativos de igual energia em todo o material.

Com relação ao modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (D-R), os valores de R^2 obtidos também podem ser considerados como satisfatórios, permitindo o uso dos

parâmetros associados a este modelo para explicar o processo adsorptivo de Cd^{2+} pelos três bioissorventes e pelo carvão ativado.

Neste sentido, a energia média de sorção de (E), que corresponde a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, possibilita definir se a adsorção é de caráter físico ou químico (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), de modo que valores de E entre 1,0 e 8,0 kJ mol^{-1} indicam uma adsorção física, enquanto que valores acima de 8,0 kJ mol^{-1} indicam uma natureza química do processo adsorptivo (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÀVERE et al., 2010). Assim, os bioissorventes obtidos a partir do endosperma (E) e do endosperma mais o tegumento de pinhão manso (E + T) e o carvão ativado apresentaram valores de E superiores a 8,0 kJ mol^{-1} , demonstrando o predomínio de adsorção química no processo adsorptivo, corroborando novamente com melhor ajuste do modelo de Langmuir, uma vez que a adsorção química ocorre em monocamadas (MONTANHER et al., 2005). Para a casca de pinhão manso (C), obteve-se um valor de E igual a 7,603 kJ mol^{-1} , sugerindo a ocorrência de adsorção física de forma predominante. Entretanto, cabe salientar que este valor é próximo a 8,0 kJ mol^{-1} e que o modelo de D-R teve o menor valor de R^2 para este bioissorvente, de modo que não pode-se afirmar com total certeza que o processo adsorptivo de Cd^{2+} nos sítios ativos da casca de pinhão manso ocorra por meio de adsorção física.

Na comparação da capacidade máxima de adsorção (Q_m de Langmuir) dos bioissorventes em estudo com outros bioissorventes (Tabela 6), observa-se que os materiais deste trabalho apresentaram ótimas capacidades máximas de adsorção, ficando abaixo apenas da torta de pinhão manso estudada por Garg et al. (2008), demonstrando que os mesmos são excelentes materiais para remoção de Cd^{2+} em solução.

Tabela 6. Estudo comparativo das capacidades máximas de adsorção de Cd^{2+} por bioissorventes

Bioissorvente	Q_m (mg g^{-1})	Referência
Casca de pinhão manso	29,665	Este estudo
Endosperma de pinhão manso	19,562	Este estudo
Endospermas mais tegumento de pinhão manso	34,674	Este estudo
Casca de pinus	6,301	Strey, et al., 2013
<i>M. oleifera</i>	7,864	Meneghel, et al., 2013a
<i>C. abyssinica</i>	19,342	Rubio, et al., 2013a
Torta de pinhão manso	86,960	Garg et al., 2008

3.4.3 Caracterização dos grupos funcionais do adsorvente após o processo adsortivo

Com o intuito de caracterizar os grupos funcionais presentes na estrutura dos biossorventes após o processo adsortivo de Cd^{2+} realizou-se a determinação destes por espectrometria de IR. Os espectros obtidos (Figura 9) demonstram que os grupos funcionais encontrados na caracterização dos biossorventes não saturados com Cd^{2+} não se modificaram, ou seja, os biossorventes mantiveram suas características pré-existent, com a participação dos grupos funcionais já citados no item 3.1 no processo adsortivo de Cd^{2+} .

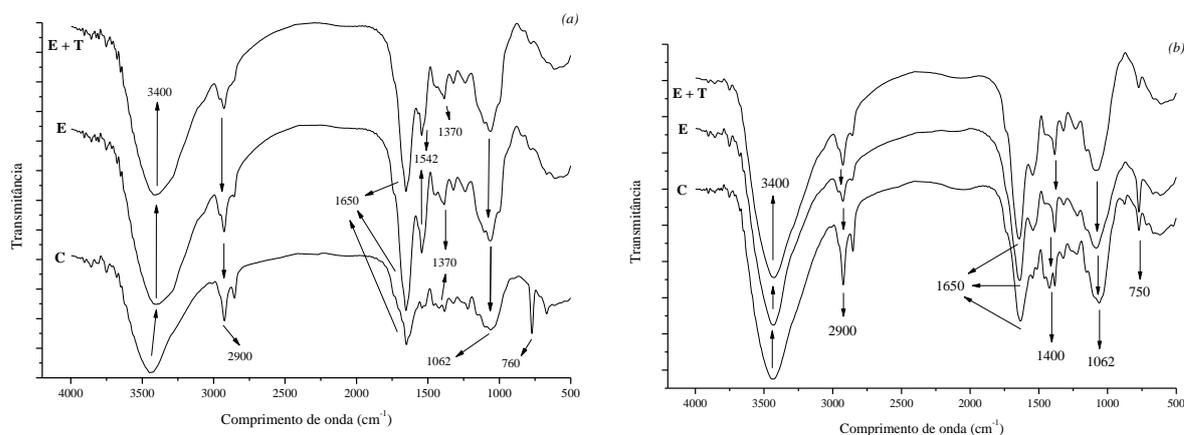


Figura 9. Espectros de infravermelho dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) antes (a) e após o processo adsortivo de Cd^{2+} .

3.5 Dessorção

A avaliação da dessorção do contaminante removido pelo adsorvente é uma característica importante para a avaliação da capacidade de regeneração do adsorvente para uso em ciclos de sorção/dessorção. Uma boa dessorção é desejável para um adsorvente, pois possibilita um melhor uso do material e menores custos em processos de remediação em larga escala.

Os resultados da dessorção de Cd^{2+} dos biossorventes e do carvão ativado (Tabela 7) demonstram que os biossorventes obtidos a partir do endosperma (E) e do endosperma mais o tegumento de pinhão manso (E + T) apresentaram boas taxas de dessorção (E = 89,31 e E + T = 85,79 %), ao passo que a casca de pinhão manso (C) apresentou a menor porcentagem de dessorção (59,96 %) e o carvão ativado uma taxa de 71,01 % de dessorção. Com base nestes valores, pode-se afirmar que os materiais biossorventes possuem uma boa taxa de dessorção, o que permite a recuperação dos mesmos para uso em sistemas de sorção/dessorção, bem como a recuperação do Cd^{2+} após o processo adsortivo.

Tabela 7. Porcentagens médias de adsorção e dessorção de Cd^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Adsorvente	Adsorção (%)	Dessorção (%)
C	91,25	59,96
E	81,74	89,31
E + T	91,02	85,79
CA	95,74	71,01

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado.

3.6 Termodinâmica de adsorção

O estudo do efeito da temperatura na adsorção de Cd^{2+} é uma etapa importante pelo fato de que a temperatura altera o processo adsorptivo atuando sobre a espontaneidade deste e nas forças que interagem na adsorção do soluto aos sítios ativos do adsorvente. Sendo assim, para entendimento da influência proporcionada pela temperatura realiza-se a avaliação da termodinâmica do processo de adsorção.

Neste trabalho, os resultados da termodinâmica do processo adsorptivo entre os biossorventes e os íons de Cd^{2+} em solução (Tabela 8) demonstram que os valores de Q_{eq} (quantidade de Cd^{2+} adsorvida por massa de biossorvente) aumentam conforme se aumenta a temperatura da solução, demonstrando que existe interferência da temperatura no processo de biossorção.

A literatura, de maneira geral, relata que o aumento da temperatura provoca uma diminuição na adsorção em sistemas líquido/sólido, uma vez que maiores valores de temperatura proporcionam um aumento na solubilidade e conseqüentemente, uma diminuição no potencial químico, acarretando em uma menor adsorção (KHATTRI e SINGH, 2000). Entretanto, vários trabalhos relacionados com a utilização de biossorventes na remoção de metais demonstram que um aumento da temperatura pode promover um aumento na adsorção (MENEGHEL et al., 2013a; MENEGUEL et al., 2013b; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b; RUBIO et al., 2013c).

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cd^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso

Biossorvente	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C	15	5,532	-11,962	-5,870	21,154	0,961
	30	5,617	-12,279			
	45	5,711	-12,597			
	60	5,671	-12,914			
E	15	4,071	-6,828	-5,144	5,845	0,999
	30	4,184	-6,915			
	45	4,340	-7,003			
	60	4,452	-7,091			
E + T	15	5,589	-24,244	-12,008	42,486	0,998
	30	5,702	-24,881			
	45	5,752	-25,518			
	60	5,892	-26,156			

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (kJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia (J mol^{-1}).

Os resultados da entalpia (ΔH) negativos obtidos pelos três biossorventes sugerem que o processo adsorptivo é exotérmico, ou seja, o mesmo ocorre com a liberação de energia (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

Outro parâmetro termodinâmico importante é a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), o qual pode ser considerada como o principal critério para indicação da espontaneidade de um sistema quando são mantidas condições de temperatura e pressão constantes (CRINI E BADOT, 2008). Neste caso, valores negativos de ΔG indicam a natureza espontânea da reação (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), sendo que quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais energeticamente favorável será o processo adsorptivo (DEBRASSI et al., 2011). Os resultados de ΔG obtidos pelos três biossorventes foram negativos em todas as temperaturas, com valores mais negativos em função do aumento da temperatura, sendo que o biossorvente obtido a partir do endosperma mais tegumento de pinhão manso (E + T) apresentou os valores mais negativos de ΔG , seguido pelo biossorvente C, que por sua vez teve valores mais negativos que o C. Estes resultados demonstram que o aumento da temperatura proporciona um aumento na quantidade de Cd^{2+} adsorvida devido ao aumento da espontaneidade do processo de adsorção (FAROOQ et al., 2011).

Os valores de entropia (ΔS) encontrados para os três biossorventes foram positivos, o que indica um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo de adsorção, proporcionando uma maior capacidade adsorptiva (WAN NGAH E HANAFIAH, 2008).

3.7 Destinação dos adsorventes após o processo adsorptivo

Na avaliação da viabilidade e eficiência de um biossorvente, um dos principais aspectos a se considerar é a possibilidade de recuperação do material adsorvente e do metal adsorvido por este, principalmente quando o metal apresenta alto valor comercial. Neste sentido, as duas principais estratégias utilizadas para recuperação do adsorvente e do adsorvato em sistemas de remoção de contaminantes, são os processos de regeneração do adsorvente (dessorção) e incineração, a qual se mostra mais viável quando os materiais utilizados para o processo adsorptivo possuem baixo custo e alta disponibilidade (PARK et al., 2010).

Os resultados de dessorção encontrados neste trabalho demonstram que os biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso podem ser submetidos ao processo de regeneração para uso por mais de uma vez, o que, conforme já salientado, é uma característica desejável neste caso. Além disto, os biossorventes em estudo também podem ser submetidos à incineração para recuperação do metal adsorvido, uma vez que os mesmos apresentam alta disponibilidade e baixo custo. A incineração do material após o processo adsorptivo possibilita ainda o uso do calor da sua queima para geração de energia térmica.

4 CONCLUSÃO

O estudo dos fatores que interferem no processo adsorptivo entre os biossorventes e os íons de Cd^{2+} demonstrou que as condições ideais são: pH de solução de 5,5, 8,0 g L⁻¹ de biossorvente em solução e tempo de contato de 60 min.

De acordo com os resultados da cinética de adsorção, os três biossorventes adsorvem os íons de Cd^{2+} por quimiossorção, com um melhor ajuste do modelo de pseudossegunda ordem.

Para os três biossorventes, o modelo matemático de Langmuir foi o que melhor se ajustou no estudo das isotermas, indicando assim, o predomínio de quimiossorção por monocamadas. As capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir

foram, respectivamente, para a casca (C), o endosperma (E), o endosperma + tegumento (E+T) e o carvão ativado (CA), 29,665; 19,562; 34,674 e 22,693 mg g⁻¹.

Os três biossorventes apresentaram taxas de dessorção que permitem a sua recuperação após o processo adsorptivo, possibilitando o seu uso em fluxos de sorção/dessorção.

Os resultados da termodinâmica demonstraram que o processo de adsorção de Cd²⁺ pelos biossorventes é exotérmico, com aumento da desordem do sistema conforme ocorre a adsorção.

Com base em todos os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que os três biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso possuem capacidade de remoção de Cd²⁺ de soluções aquosas, podendo ser utilizados como alternativa aos adsorventes comumente utilizados em sistemas de remediação de recursos hídricos contaminados com este metal.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869-881, 2013.

AOAC. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2516-2527, 2008.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Draft Toxicological Profile for Cadmium**. 2008. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>. Acesso em 15 Out 2013.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxic Substances Index**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/az/a.html>>. Acesso em 15 Out 2013.

AZOUAOU, N. et al. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1, p. 126-134, 2010.

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

BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1, p. 66-71, 2010.

BESSBOUSSE, H. et al. Removal of heavy metals ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. **Journal of Membrane Science**, v. 307, n. 2, p. 249-259, 2008.

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

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

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

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

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.

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, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

FACT. **The Jatropha handbook**: from cultivation to application. Holanda, 2010, 172 p.

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

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

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 2-3, p.616–645, 2009.

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

GALUNIN, E. et al. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi river watershed: Environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, n. 1, p. 280-287, 2014.

GARG, U. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1149-1157, 2008.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GIRODS, P. et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 491-501, 2009.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C. Comparison between an anionic exchanger of chitosan quaternary ammonium salt and a commercial exchanger in the extraction of available phosphorus in soils. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

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

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

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2, p. 134-142, 2008.

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

HINRICHSEN, D.; TACIO, H. **The coming freshwater crisis is already here**. 2002. Disponível em: <<http://www.wilsoncenter.org/sites/default/files/popwawa2.pdf>>. Acesso em 11 nov. 2013.

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

HOSSAIN, M. A. et al. 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. 5, p. 87-104, 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, n. 4, p.451-465, 1999.

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

INTERNATIONAL UNION PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: PAQUOT, C, HAUFENNE, A (Org.) **Determination of moisture and volatiles matter content**. Oxford: Blackwell, 1988.

IQBAL, M.; SAEED, A.; ZAFAR, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1-3, p. 161-171, 2009.

JACQUES, R. C. et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 2, p. 193-198, 2007.

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

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 120, n. 3-4, p. 283-294, 2000.

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

KURNIAWAN, T. A. et al. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006.

LI, C. et al., Bioaccumulation of cadmium by growing *Zygosaccharomyces rouxii* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, v. 155, n. 1, p. 116-121, 2014.

LI, Q.; CHAI, L.; QIN, W. Cadmium(II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium and possible mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, n. 1, p. 173-180, 2012.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 315-326, 2002.

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

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, n. 4, p. 1383-1396, 2013a.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013b.

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

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

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbono from *Jatropha* husk, an agro-industrial solid waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 2, p. 181-184, 2007.

OFOMAJA, A. E. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 7, p. 1491-1499, 2010.

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

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, presente, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86-102, 2010.

PASCOAL-NETO, C. et al. ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, n. 2, p. 143-151, 1995.

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

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

PROLA, L. D. T. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, n. 2, p. 328-340, 2013.

PURANIK, P. PAKNIKAR, K. M. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal system. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 3, p. 269-276, 1999.

ROCHA, O. R. S. Evaluation of adsorption process using green coconut mesocarp for removal of reactive gray BF-2R dye. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. 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.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 3, p. 227-233, 2013a.

RUBIO, F. et al. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. Byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p. 25-40, 2013b.

RUBIO, F. et al. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead(II) removal from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 1, p. 1-10, 2013c.

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; SMITHA, T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption, **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 2, p. 178-186, 2010.

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

SCIBAN, M. et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 402-409, 2007.

SHTANGEEVA, I.; STEINNES, E.; LIERHAGEN, S. Macronutrients and trace elements in rye and wheat: Similarities and differences in uptake and relationships between elements. **Environmental and Experimental Botany**, v. 70, n. 2-3, p. 259-265, 2011.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids Surface B**, v. 84, n. 2, p. 221-232, 2011.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. Boca Raton: CRC Press, 1999, 288 p.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

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

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

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbono derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple termo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering and Research Design**, v. 89, n. 3, p. 335-340, 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.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.

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

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

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

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Science**, v. 20, n. 5, p. 1168-1176, 2008.

WANG, Y.; TSANG, D. C. W. Effects of solution chemistry on arsenic(V) removal by low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Science**, v. 25, n. 8, 2291-2298, 2013.

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.

YAVUZ, Ö. et al. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.16, n. 5, p. 467-471, 2007.

YE, M. et al. Current situation and prospects of *Jatropha curcas* as a multipurpose tree in China. **Agroforestry Systems**, v. 76, n. 5, p. 487–497, 2009.

ZHANG, W. et al. Cadmium exposure and its health effects: A 19-year follow-up study of a polluted area in China. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 224-228, 2014.

CAPÍTULO IV – ARTIGO III – BIOSSORÇÃO DE COBRE(II) E ZINCO(II) UTILIZANDO ADSORVENTES PROVENIENTES DA BIOMASSA DE PINHÃO MANSO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de soluções líquidas por meio do processo de adsorção utilizando três biossorventes oriundos da biomassa de pinhão manso (casca, endosperma e endosperma + tegumento). Os experimentos foram realizados em batelada sendo avaliados o efeito do pH da solução, da massa de adsorvente, do tempo de contato, de diferentes concentrações iniciais dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} e da temperatura da solução durante o processo adsorptivo. Por meio da cinética, das isotermas de adsorção e da termodinâmica avaliaram-se os mecanismos que controlam o processo adsorptivo. Os resultados demonstram que as condições ideais para a realização do processo adsorptivo, para ambos os metais, foram: pH de solução de 5,0 e 8 g L⁻¹ de massa de adsorvente por volume de solução, com um tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 60 min. De acordo com o modelo de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção para a casca, o endosperma e o endosperma + tegumento de pinhão manso, foram, respectivamente, para o Cu^{2+} 11,541; 20,475 e 22,910 mg g⁻¹, e para o Zn^{2+} 14,852; 15,888 e 14,674 mg g⁻¹, com o predomínio de quimiossorção em monocamadas. Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que os três biossorventes oriundos da biomassa de pinhão manso apresentam potencial para a remediação de recursos hídricos contaminados com Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, adsorventes naturais, remediação de recursos hídricos, cobre, zinco.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in liquid solutions by means of the adsorption process using three biosorbents derived from jatropha biomass (bark, endosperm and endosperm + seed coat). The experiments were performed in batch and evaluated the effect of solution pH, adsorbent mass, contact time, different initial concentrations of the metals Cu^{2+} and Zn^{2+} , and the temperature of the solution during the adsorptive process. By kinetics, the adsorption isotherms and thermodynamics the mechanisms that control the adsorptive process were evaluated. The results show that the optimal conditions for the realization of the adsorptive process for both metals were: solution pH of 5.0 and 8 g L^{-1} of adsorbent mass per volume of solution, with a contact time between adsorbent and adsorbate of 60 min. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacities for the bark, endosperm and endosperm + seed coat of *Jatropha* were, respectively, for Cu^{2+} 11.541, 20.475 and 22.910 mg g^{-1} , and for Zn^{2+} 14.852; 15.888 and 14.674 mg g^{-1} , with the predominance of chemisorption in monolayer. Based on the results it can be concluded that the three biosorbents derived from the biomass of *Jatropha* have potential for the remediation of water contaminated with Cu^{2+} and Zn^{2+} .

Key-words: Agroindustrial residues, natural adsorbents, remediation of water resources, copper, zinc.

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados são compostos químicos que podem causar sérios danos a todo o ecossistema terrestre, e pelo fato de não serem biodegradáveis, podem se acumular por vários anos no meio ambiente e nos seres vivos (BLANCO et al., 2013). A contaminação dos recursos hídricos com metais pesados se mostra ainda mais importante pelo fato de que estes compostos se dissolvem nesta matriz e tornam-se prontamente disponíveis para os seres vivos que habitam este ecossistema, além do possível consumo por humanos e animais de águas contaminadas, afetando assim toda a cadeia alimentar (XIAO et al., 2012). Merece destaque ainda o fato de que água potável apresenta-se cada vez mais escassa em todo o planeta, e desta forma, a preocupação com a contaminação dos recursos hídricos com metais é cada vez maior.

Os metais cobre (Cu) e zinco (Zn) são classificados como metais pesados, porém, apresentam-se como micronutrientes essenciais para os seres vivos em baixas quantidades, os quais tornam-se tóxicos em altas concentrações (SODRÉ et al., 2001). Estes elementos são largamente utilizados nas atividades antrópicas, sendo que as principais fontes de contaminação de Cu são a mineração, a fundição, as indústrias de alta tecnologia e a agropecuária (YRUELA, 2005). Com relação ao Zn, as principais atividades que geram resíduos contaminados com este metal são a siderurgia, a mineração, as indústrias petroquímicas e a agropecuária (TOREM e CASQUEIRA, 2003; SAHU et al., 2011).

Em altas concentrações, o Cu pode causar epilepsia, melanoma, artrite reumatoide, úlcera gástrica, necroses no fígado, problemas renais e perda de palatabilidade em seres humanos (LIMA et al., 2006; ALMEIDA NETO, 2011). Já o Zn, quando presente em excesso, afeta os sistemas respiratório, gastrointestinal e sanguíneo, causando ainda enjoos, vômitos, diarreia, irritação da pele, anemia e esterilidade (ATSDR, 2013).

Atualmente vários são os procedimentos utilizados para remoção de metais pesados, com destaque para a adsorção, precipitação química e física, troca iônica, membranas filtrantes, flotação, tratamento eletroquímico e coagulação/flotação (BILAL et al., 2013). Entretanto, a maioria destes métodos apresenta altos custos operacionais, baixa seletividade, remoção incompleta dos contaminantes e produção de grandes quantidades de resíduos como desvantagens, o que acarreta em barreiras técnicas e econômicas, especialmente quando a concentração de metais na água residual é baixa (inferior a 100 ppm) (WITEK-KROWIAK et al., 2011). Neste sentido, a utilização de adsorventes naturais, apresenta vantagens pelo fato

de estes materiais apresentarem baixo custo, alta eficiência e aplicabilidade, uma vez que se adaptam a diferentes condições de pH, temperatura, pressão e agitação (DEMIRBAS, 2008). Sendo assim, torna-se necessário o desenvolvimento de materiais adsorventes alternativos, com baixo custo, alta disponibilidade, viabilidade e com altas capacidades de adsorção (MAHMDI et al., 2013).

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma espécie perene que apresenta grande potencial de produção de óleo vegetal para fabricação de biodiesel em várias regiões do globo terrestre (ARRUDA et al., 2004; PARAWIRA, 2010; AYUDHAYA e GARIVAIT, 2011; SILITONGA et al., 2011; BASILI e FONTINI, 2012; CONTRAN et al., 2013). Neste processo, o principal resíduo gerado é o farelo ou a torta das sementes utilizadas para extração do óleo, o qual possui baixa aplicabilidade, sendo utilizado em sua maioria como fertilizante ou biomassa para a produção de biogás, em ambos os casos com baixo valor econômico (LIMA et al., 2009, YE et al., 2009).

Considerando a necessidade de obtenção de adsorventes naturais com baixo custo e a possibilidade de expansão da cadeia produtiva desta espécie com a agregação de valor ao seu principal resíduo, este trabalho objetivou desenvolver e avaliar três adsorventes naturais (biossorventes), oriundos da biomassa de pinhão manso (casca, endosperma e endosperma + tegumento), para a remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas por meio do processo de adsorção em diferentes condições experimentais (massa de adsorvente, pH da solução, tempo de contato e concentração inicial dos metais nas soluções). Para tanto, determinou-se os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e a termodinâmica do processo adsorptivo, bem como a comparação dos três biossorventes com um adsorvente comercial.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas experimentais deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, no *campus* de Marechal Cândido Rondon-PR, Brasil.

2.1 Obtenção e preparo dos materiais adsorventes

Os materiais adsorventes (biossorventes) avaliados neste trabalho foram produzidos a partir da biomassa de frutos de plantas de pinhão manso cultivadas na estação experimental da

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, localizada no município de Pato Bragado-PR, Brasil.

Os frutos foram coletados no quarto ano da cultura, sendo que durante o período de cultivo não foi realizado qualquer tipo de fertilização. Os frutos de pinhão manso coletados foram secos a sombra por 45 dias, com posterior armazenagem em ambiente seco.

Os três adsorventes foram produzidos a partir de diferentes tipos de resíduo dos frutos de pinhão manso, sendo estes: a casca dos frutos (adsorvente C), a torta obtida após a extração do óleo do endosperma das sementes pinhão manso (adsorvente E) e a torta obtida após a extração do óleo do endosperma com a presença do tegumento das sementes de pinhão manso (adsorvente E+T).

Apesar da casca dos frutos de pinhão manso não ser utilizada para a extração e produção de biodiesel, a mesma também é um resíduo desta atividade, sendo o primeiro coproduto gerado no processamento dos frutos desta espécie. O adsorvente E foi produzido visando simular o resíduo gerado na extração química do óleo de pinhão manso (extração por solventes). Já o adsorvente E + T é semelhante ao resíduo obtido quando se emprega a extração mecânica do óleo das sementes de pinhão manso (prensagem) (FACT, 2010).

Para produção dos adsorventes os frutos coletados foram separados em casca, sementes sem o tegumento (apenas o endosperma) e sementes com tegumento e endosperma. Após isto os materiais foram triturados, peneirados com granulometria entre 14 e 60 mesh e secos em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C durante 48 h. Para os adsorventes E e E+T, após a desidratação das matérias primas, realizou-se a extração do óleo vegetal por meio de um sistema tipo Soxhlet durante 4 h (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1988), seguida de uma nova secagem em estufa a 80 °C durante 24 h para total evaporação do solvente (n-hexano) utilizado na extração do óleo vegetal.

2.2 Caracterização dos biossorventes

Para a caracterização dos três adsorventes avaliados neste trabalho realizou-se a determinação dos seus grupos funcionais, visualização da sua morfologia, bem como a quantificação das suas cargas superficiais e dos metais presentes em sua estrutura.

Os grupos funcionais dos biossorventes foram determinados por meio dos seus espectros em infravermelho (IR) com auxílio de 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 brometo de potássio (KBr).

Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada a visualização da morfologia dos adsorventes, utilizando para isto, um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. Para realização deste procedimento, as amostras foram inicialmente colocadas em uma fita adesiva de carbono dupla face fixada em um suporte de amostra e depois submetidas a uma metalização com ouro (Au) até a espessura de aproximadamente 30 nm, utilizando-se para isto um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

A quantificação das cargas superficiais dos adsorventes foi realizada por meio da determinação do seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}), o qual refere-se ao pH onde o balanço das cargas superficiais do material é nula. Para tanto, utilizou-se os procedimentos descritos por MIMURA et al. (2010).

A quantificação inicial dos metais presentes na estrutura dos biossorventes foi realizada por meio de uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) com posterior determinação das concentrações de 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 com atomização por chama (FAAS) (WELZ e SPERLING, 1999).

2.3 Preparo das soluções fortificadas e condições experimentais

Todas as soluções de Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da diluição de sais de nitrato [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] da Sigma-Aldrich[®], grau P.A., com pureza superior a 99% diluídos em água ultrapura tipo I.

Todos os testes experimentais de adsorção foram realizados em triplicata e sistema de batelada utilizando-se erlenmeyers de 125 mL e 50 mL de solução. Após cada um dos testes, as soluções foram filtradas com auxílio de papel filtro qualitativo (Unifil), para separação do biossorvente e da solução líquida, e alíquotas da solução líquida foram retiradas para determinação quantitativa de Cu^{2+} ou Zn^{2+} por FAAS (WELZ e SPERLING, 1999).

2.4 Efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsortivo

O efeito da massa de adsorvente e do pH da solução no processo adsortivo foi realizado em experimentos simultâneos envolvendo estes dois fatores. Deste modo, diferentes

quantidades de massa dos adsorventes (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 g) foram testadas em diferentes soluções de Cu^{2+} ou Zn^{2+} na faixa de pH de 4,0 a 7,0, sendo que os valores de pH foram ajustados com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%), ambos na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nesta etapa foram mantidas constantes a velocidade de agitação (200 rpm), o tempo de agitação (1,5 h), a temperatura das soluções ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e a concentração de Cu^{2+} ou Zn^{2+} nas soluções (10 mg L^{-1}).

A partir dos resultados obtidos pode-se calcular a porcentagem de remoção de Cu^{2+} Zn^{2+} ou das soluções por meio da Equação 1:

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

onde: $\%R$ é a porcentagem de remoção do metal pelo biossorvente, C_{eq} é a concentração de do metal em equilíbrio (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}).

2.5 Efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato na cinética de adsorção

Em função dos resultados obtidos nos estudos de massa e pH (massa ideal de 0,4 g e pH ideal de 5,0) foram realizados testes para avaliar o efeito do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min). Nessa etapa mantiveram-se constantes a velocidade de agitação (200 rpm), a temperatura das soluções ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e a concentração de Cu^{2+} ou Zn^{2+} nas soluções (10 mg L^{-1}). O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir do valor obtido para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio por meio da Equação 2.

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

onde: Q_{eq} é a quantidade do metal adsorvida por unidade de biossorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do biossorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração do metal em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

Com base nos resultados dos testes de tempo de contato, procedeu-se o estudo do mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, sendo utilizado para tanto, os modelos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.6 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsortivo

O estudo do efeito de diferentes concentrações iniciais de Cu^{2+} ou Zn^{2+} em solução (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L^{-1}) foi realizado com as condições ideais de massa dos bioadsorventes (0,4 g), pH da solução (5,0) e tempo de contato (60 min). Durante este procedimento a velocidade de agitação (200 rpm) e a temperatura das soluções (25 °C) foi constante. O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) na concentração de 0,1 mol L^{-1} .

Por meio das Equações 1 e 2 foram obtidas, respectivamente, as porcentagens de remoção dos metais (%R) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}), sendo este último parâmetro utilizado para a obtenção das isothermas de adsorção, as quais foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduschkevich (D-R).

Para comparar a capacidade de remoção de Cu^{2+} ou Zn^{2+} pelos adsorventes avaliados neste trabalho com um adsorvente comercial, realizaram-se experimentos nas mesmas condições utilizadas para obtenção das isothermas dos bioadsorventes carvão ativado P.A. Synth[®], o qual é amplamente utilizado na remoção de poluentes em matrizes aquosas (OLIVEIRA et al., 2008).

Para um melhor entendimento dos componentes estruturais dos adsorventes envolvidos na adsorção dos metais em solução, realizou-se a determinação destes após o processo adsortivo. Para tanto, amostras dos bioadsorventes foram retiradas após a execução do processo de adsorção e submetidas a técnicas de espectrometria de IR, sendo utilizadas as mesmas condições descritas no item 2.2.

2.7 Dessorção

A avaliação da capacidade de dessorção dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} dos bioadsorventes e do adsorvente comercial (carvão ativado) foi realizada com as massas dos adsorventes obtidas após os experimentos envolvendo as diferentes concentrações iniciais dos metais. Assim, após a filtragem das soluções em equilíbrio, as massas dos adsorventes foram separadas e secadas em estufa a 60 °C durante 24 h e então colocadas em contato com 50 mL de solução de HCl (Vetec, 37%) a 0,1 mol L^{-1} , procedendo-se em seguida a agitação destas soluções a 200 rpm e 25 °C durante 60 min. A partir das concentrações dos metais dessorvidos da massa dos adsorventes calculou-se a porcentagem de dessorção por meio da Equação 3:

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

onde: $\%D$ é a porcentagem de dessorção dos metais pelo biossorvente e $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) referem-se, respectivamente, as concentrações dos metais dessorvidas e adsorvidas no equilíbrio pelo biossorvente.

2.8 Efeito da temperatura no processo adsorptivo (termodinâmica de adsorção)

Para estudo do efeito da temperatura na adsorção dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos biossorventes foram realizados testes adsorptivos em diferentes condições de temperatura (15, 30, 45 e 60 °C) nas concentrações dos metais em que ocorreram maiores porcentagens de remoção para os três biossorventes (40 mg L^{-1} de Cu^{2+} para o biossorvente C, 60 mg L^{-1} de Cu^{2+} para o biossorvente E, 60 mg L^{-1} de Cu^{2+} para o biossorvente E + T, 80 mg L^{-1} de Zn^{2+} para o biossorvente C, 40 mg L^{-1} de Zn^{2+} para o biossorvente E e 40 mg L^{-1} de Zn^{2+} para o biossorvente E + T). As condições mantidas constantes nesta etapa foram o pH das soluções (5,0), a massa dos biossorventes (0,4 g), a velocidade de agitação (200 rpm) e o tempo de contato entre biossorvente e solução (60 min).

Os dados obtidos foram utilizados para determinação dos parâmetros termodinâmicos e investigação da natureza do processo adsorptivo, onde determinou-se a energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 4), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) (Equação 5) (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

onde: 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 biossorventes

A caracterização dos grupos funcionais presentes nos três biossorventes avaliados neste trabalho por meio dos seus espectros de infravermelho (IR) demonstra a presença de vibrações nas bandas 760, 1062, 1370, 1542, 1650, 2900 e 3400 cm^{-1} .

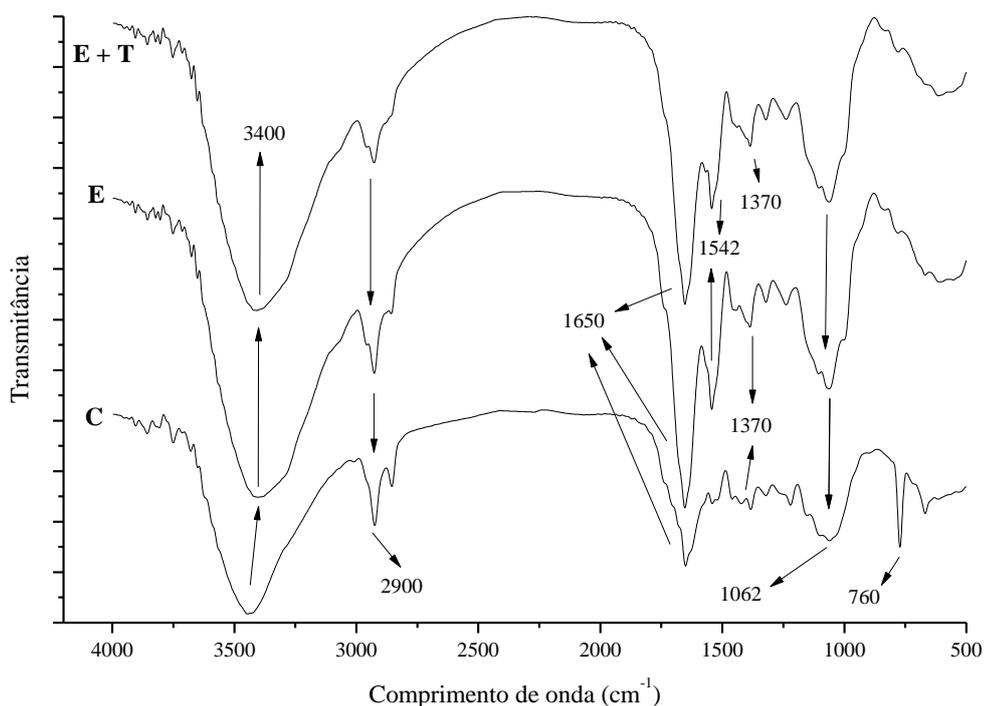


Figura 1. Espectros de infravermelho dos biossorventes: casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).

A banda larga e forte encontrada nos três adsorventes na região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional proporcionado por ligações hidroxila (O-H) encontradas em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GARG et al. 2008; GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010; FENG et al., 2011). Os alongamentos vibracionais encontrados na região de 2900 cm^{-1} são oriundos de ligações do tipo C-H comumente presentes em grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007; IQBAL et al., 2009). As bandas presentes em 1650, 1542 e 1370 cm^{-1} provavelmente estão relacionadas com a presença de alongamentos vibracionais de ligações do tipo C-O, as quais são encontradas em amidas e grupos carboxílicos (HAN et al.,

2010), podendo-se ainda relacionar as vibrações em 1650 cm^{-1} com ligações do tipo C=O que se encontram presentes em grupos carbonila e carboxilatos, os quais fazem parte da constituição de compostos lignocelulósicos (JACQUES et al., 2007; TONGPOOTHORN et al., 2011). Pode-se também relacionar as bandas encontradas em 1542 e 1370 cm^{-1} com a presença de ligações do tipo C=C de compostos aromáticos (PAVAN et al., 2008), sendo que a banda em 1370 cm^{-1} pode ter sido encontrada ainda devido a vibração de ligações do tipo C-H presentes em celulosas, hemicelulosas e lignina (SMITH, 1999). Na região de 1062 cm^{-1} observa-se o alongamento vibracional oriundo de ligações do tipo C-O, as quais são proporcionadas por compostos como a lignina e fenóis de grupos carboxílicos, que por sua vez são conhecidos pela disponibilização de sítios de adsorção para íons metálicos (PASCOAL NETO et al., 1995; GUO et al., 2008; HAN et al., 2010). A casca de pinhão manso (C) apresentou ainda um alongamento vibracional em 760 cm^{-1} que pode ser atribuído a presença de nitrogênio (N) contendo bioligantes (BARKA et al., 2010).

Os resultados dos espectros de IR dos três biossorventes avaliados neste trabalho demonstram que os principais compostos que possibilitam ligações com íons metálicos em solução encontrados foram as proteínas, a lignina, a celulose, a hemicelulose, a lignocelulose, os grupos hidroxílicos, carboxílicos, carbonílicos e os fenóis (KURNIAWAN et al., 2008; DEMIRBAS, 2008). Considerando que os adsorventes avaliados neste trabalho são de origem vegetal, pode-se afirmar que os principais compostos presentes na estrutura destes são a celulose, a hemicelulose e a lignina (PEHLIVAN et al., 2009). Em um comparativo dos resultados obtidos neste trabalho com outros autores, observa-se que ao trabalharem com a biomassa de pinhão manso, Tongpoothorn et al. (2011) e Prola et al. (2013) encontraram resultados similares aos obtidos neste trabalho para a caracterização dos grupos funcionais de IR.

A avaliação da morfologia dos adsorventes realizada por MEV (Figura 2) demonstra que os três materiais apresentam uma morfologia bastante irregular, indicando a presença de uma superfície porosa. Materiais que apresentam estas características apresentam, geralmente, uma alta superfície específica, o que proporciona boa capacidade de adsorção.

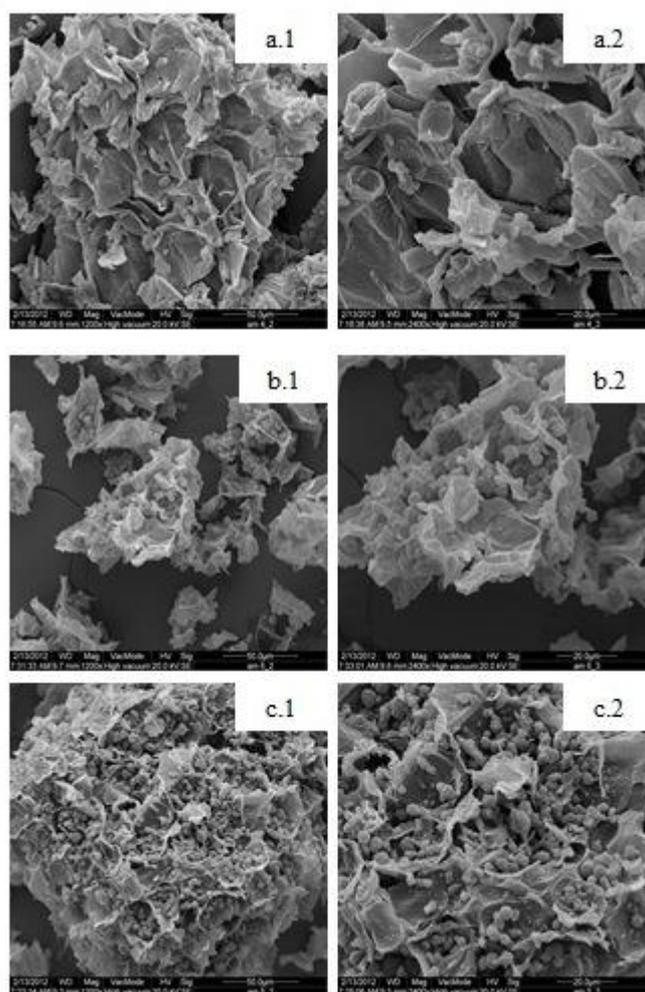


Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biossorventes casca de pinhão manso (a.1 = 1200x e a.2 = 2400x), endosperma de pinhão manso (b.1 = 1200x e b.2 = 2400x) e endosperma + tegumento de pinhão manso (c.1 = 1200x e c.2 = 2400x).

Na determinação das cargas superficiais (pH_{PCZ}) dos biossorventes observa-se que, nas duas concentrações de KCl utilizadas ($0,05$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), o ponto de carga zero encontra-se entre os pH's $5,0$ e $6,0$ (Figura 3), demonstrando que neste intervalo de pH o equilíbrio entre cargas positivas e negativas é zero. Portanto, quando o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} ocorrerá a predominância de cargas superficiais positivas na superfície dos biossorventes devido a protonação desta, ao passo que em valores de pH de solução superiores ao pH_{PCZ} as cargas superficiais predominantes serão negativas, favorecendo a adsorção de cátions (MIMURA et al., 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011). Os valores de

pH_{PCZ} obtidos para os três bioissorventes são próximos aos encontrados por Namasivayam et al. (2007), que relataram um valor de pH_{PCZ} de 7,2 para a casca de pinhão manso.

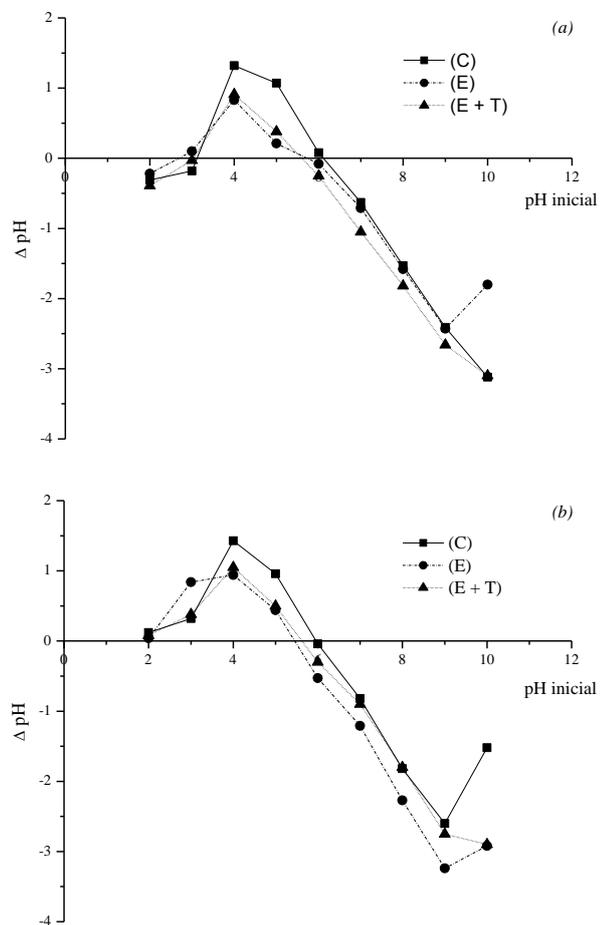


Figura 3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em KCl 0,05 (a) e 0,5 (b) mol L⁻¹ dos bioissorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinha manso (E + T).

Observa-se na Tabela 1 que existe a presença de Cu²⁺ e Zn²⁺ na estrutura dos três bioissorventes antes do seu uso, o que pode ser explicado pelo fato de que estes elementos são micronutrientes e sua presença na estrutura de plantas é normal, uma vez que os mesmo fazem parte do metabolismo destes organismos.

Tabela 1. Concentrações iniciais de metais nos três bioissorventes em estudo

Bioissorvente	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg ⁻¹ -----			-----mg kg ⁻¹ -----						
C	36,10	12,75	5,93	6,70	268,00	196,00	23,00	<0,005	<0,01	<0,01
E	25,03	13,50	8,83	37,00	107,00	54,00	95,00	<0,005	<0,01	<0,01
E + T	26,68	15,92	8,35	31,33	107,00	94,00	64,00	<0,005	<0,01	<0,01

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Limites de quantificação do FAAS: K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução no processo adsorativo

Os resultados do estudo da influência do pH no processo adsorativo (Figura 4) demonstram que a remoção dos metais Cu²⁺ e Zn²⁺ pelo bioissorvente obtido a partir da casca de pinhão manso (C) foi pouco influenciada pelo pH da solução, ao passo que para os bioissorventes E e E+T a variação do pH proporcionou significativas diferenças na remoção de ambos os metais. Entretanto, apesar destas diferenças, pode-se definir que os três materiais adsorventes tiveram as maiores remoções de Cu²⁺ e Zn²⁺ quando o pH inicial da solução foi igual a 5. Desta forma, correlacionando os resultados obtidos na determinação do pH_{PCZ} e dos testes de pH, escolheu-se o valor de pH de 5,0 como ideal para o processo de adsorção dos metais Cu²⁺ e Zn²⁺ pelos três bioissorventes.

A influência do pH no processo adsorativo ocorre devido ao fato de que este fator altera as propriedades da superfície dos adsorventes, grupos funcionais e estado iônico das espécies metálicas (HOSSAIN et al., 2012). Sendo assim, geralmente em pH ácido haverá uma forte competição pelos sítios ativos do adsorvente entre o excesso de íons H⁺ e os íons metálicos em solução, sendo que em pH básico pode ocorrer a complexação e precipitação dos metais em solução, o que acarreta em menor contato entre adsorvente e adsorvato e inativação dos sítios de ligação do adsorvente (SARI et al., 2007; DEMIRBAS, 2009).

Com relação à influência da quantidade de massa dos bioissorventes (Figura 4), observa-se que tanto para o Cu²⁺ quanto para o Zn²⁺, quando o pH inicial da solução é igual a 5,0, a massa de 0,4 g foi suficiente para obter as maiores taxas de remoção dos metais, não ocorrendo incremento na adsorção com o aumento da quantidade de massa. Pelo fato de que os estudos do efeito da massa dos adsorventes serem realizados com soluções de 50 mL, calculou-se a proporção de massa por volume em L, de modo que a quantidade de 0,4 g em 50 mL corresponde a 8,0 g L⁻¹.

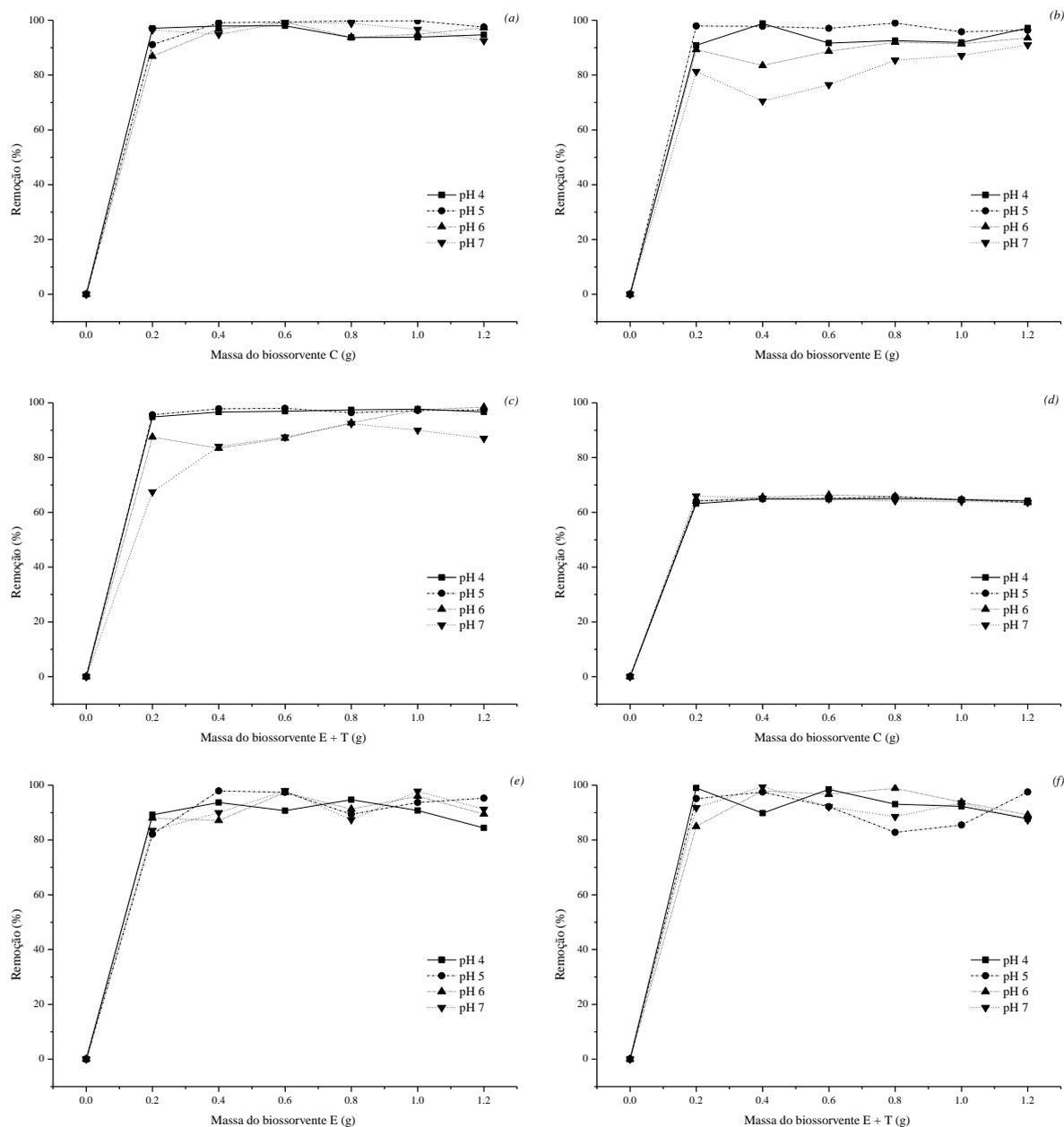


Figura 4. Efeito da massa da casca de pinhão manso (*a* para Cu^{2+} e *d* para Zn^{2+}), endosperma de pinhão manso (*b* para Cu^{2+} e *e* para Zn^{2+}) e endosperma + tegumento de pinhão manso (*c* para Cu^{2+} e *f* para Zn^{2+}) na remoção de metais de soluções com diferentes valores de pH (C_0 : 10 mg L^{-1} ; t : 90 min; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

A quantidade de massa do adsorvente utilizada no processo adsorptivo proporciona alterações na área superficial total do material adsorvente e no número de sítios ativos disponíveis para adsorção, onde o aumento da massa proporciona aumento nestas duas características, o que proporciona uma maior remoção do adsorvato (OFOMAJA, 2010; VAGHETTI et al., 2008). Contudo, o aumento da quantidade de massa só irá elevar a remoção do adsorvato em solução até um determinado ponto, de modo que acima deste limite

geralmente ocorre uma diminuição na remoção do adsorvato devido a formação de agregados do adsorvente, o que acarreta em sítios ativos vazios no interior destes agregados proporcionada pela ausência de contato destes com os íons metálicos em solução (MONTANHER et al., 2005; HO e OFOMAJA, 2006; KUMAR e PORKODI, 2007).

As taxas médias de remoção de Cu^{2+} pelos três biossorventes estudados foram, respectivamente, 96; 91 e 92% para a casca de pinhão manso (C), o endosperma de pinhão manso (E) e o endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T), ao passo que para o Zn^{2+} as taxas médias foram, respectivamente, 65; 92 e 92% para a casca de pinhão manso (C), o endosperma de pinhão manso (E) e o endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T).

3.3 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

A avaliação do efeito do tempo de contato entre os três biossorventes e as soluções contaminadas com Cu^{2+} ou Zn^{2+} (Figura 5) demonstra que com 60 min obtêm-se o equilíbrio, não havendo grande variação na quantidade adsorvida (Q_{eq}) após este tempo para os dois metais em estudo. Desta forma, definiu-se como 60 min o tempo de contato ideal entre os biossorventes e as soluções de Cu^{2+} ou Zn^{2+} .

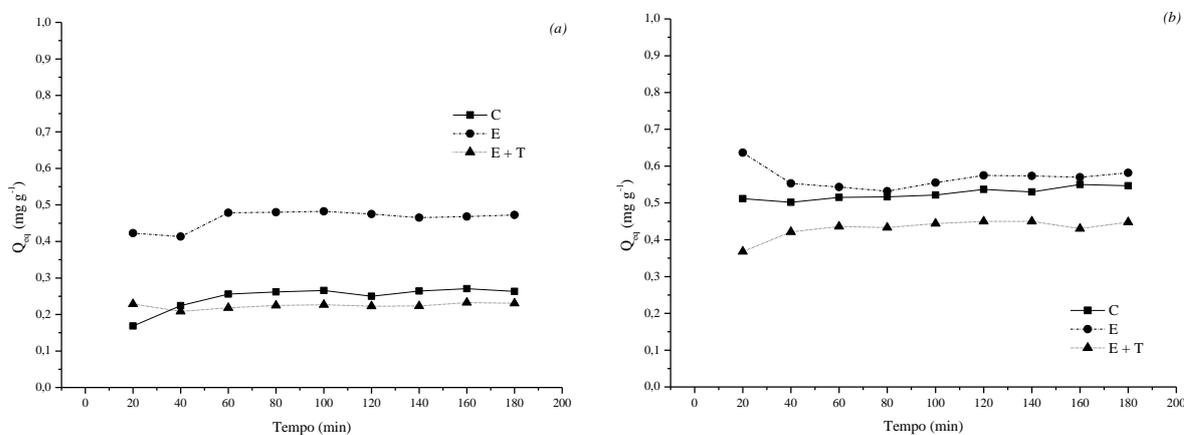


Figura 5. Quantidade adsorvida de Cu^{2+} (a) e Zn^{2+} (b) em função de diferentes tempos de contato para os biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) (t: 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L^{-1} ; m: 8 g L^{-1} ; pH: 5,0; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

A determinação do tempo ideal de contato entre adsorvente e adsorvato possibilita a definição do período mínimo necessário para ocorrer o equilíbrio no sistema adsorvativo, de modo que os 60 min necessários para a obtenção da máxima remoção de Cu^{2+} ou Zn^{2+} pelos biossorventes estudados neste trabalho pode ser considerado como curto, uma vez que, geralmente, são necessários maiores tempos de contato para obtenção de altas taxas de

remoção, os quais podem chegar a até 180 min (GUO et al., 2008; SCIBAN et al., 2007; ARGUN e DURSUN, 2008; WITEK-KROWIAK et al., 2011; MENEGHEL et al., 2013a; RUBIO et al., 2013a). De modo geral, quanto mais rápida for a remoção efetiva do adsorvato pelo adsorvente, melhor será o material, o que garante ainda maior viabilidade e potencial de uso em processos de descontaminação em sistemas de batelada ou fluxo contínuo.

Além da determinação do tempo mínimo para a remoção do adsorvato, o estudo do efeito do tempo de contato fornece importantes informações relacionadas com os mecanismos que controlam a o processo adsorativo, os quais são determinados pela cinética de adsorção. Assim, para a obtenção destes parâmetros, foram utilizados os modelos matemáticos de pseudoprimeira, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, os quais são apresentados nas Figuras 6 e 7 e nas Tabelas 2, 3, 4 e 5.

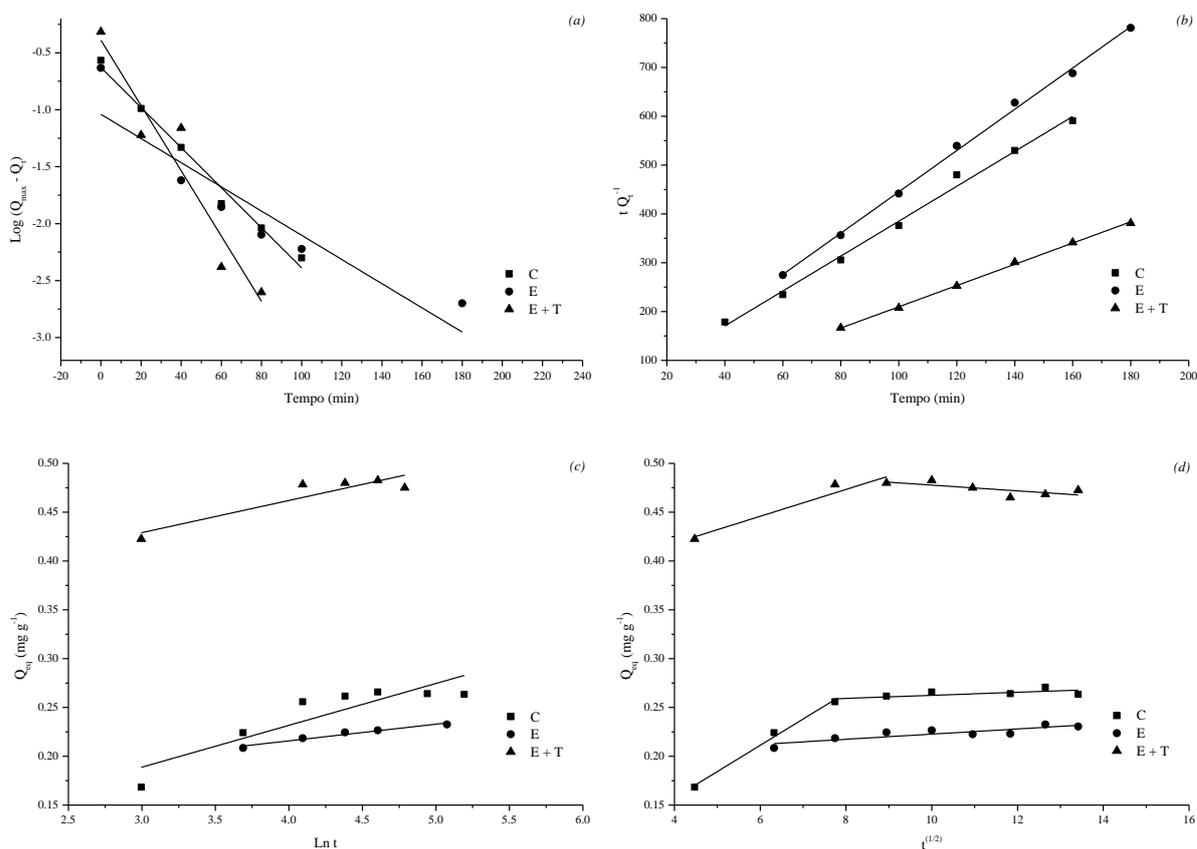


Figura 6. Linearizações da cinética de adsorção de Cu^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudosegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t : 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L⁻¹; m : 8 g L⁻¹; pH: 5,0; 200 rpm; 25 °C).

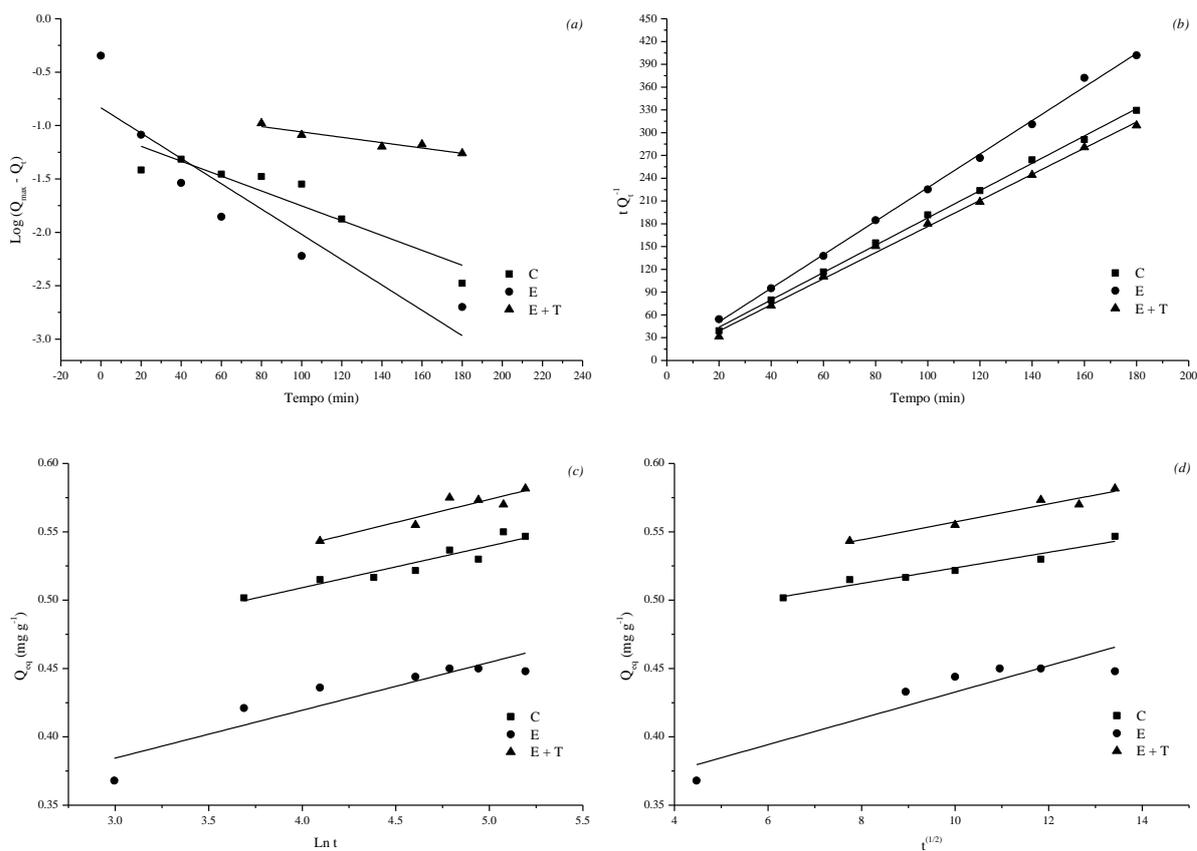


Figura 7. Linearizações da cinética de adsorção de Zn^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) para os modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) (t : 5 a 180 min; C_0 : 10 mg L^{-1} ; m : 8 g L^{-1} ; pH: 5,0; 200 rpm; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

A avaliação do ajuste e aplicabilidade dos modelos de difusão é realizada pela observação do valor do coeficiente de determinação (R^2), de modo que quanto mais próximo de 1,00, melhor será o ajuste do modelo. Além disto, para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem realiza-se também a comparação dos valores de Q_{eq} obtidos pelos modelos com os valores de Q_{eq} experimental (média dos valores de Q_{eq} obtidos no teste de tempo de contato) (FEBRIANTO et al., 2009). Sendo assim, os valores de Q_{eq} experimental obtidos para os biossorventes casca (C), endosperma (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) na remoção de Cu^{2+} das soluções foram, respectivamente, 0,247; 0,224 e $0,462 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 2), enquanto que para o Zn^{2+} foram 0,526; 0,431 e $0,569 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 3).

Tanto para o Cu^{2+} (Tabela 2) quanto para o Zn^{2+} (Tabela 3), observa-se que o modelo cinético de pseudoprimeira ordem não se ajusta adequadamente para os três biossorventes (os valores de R^2 foram baixos e os valores de Q_{eq} calculados não foram próximos aos do Q_{eq}

experimental). Isto permite afirmar que a o processo adsorptivo destes metais com os três biossorventes não ocorre por fisiossorção, uma vez que o modelo de pseudoprimeira ordem indica este tipo de adsorção. Cabe ressaltar ainda que o modelo de pseudoprimeira ordem geralmente não apresenta ajuste para a grande maioria dos sistemas de adsorção entre biossorventes e íons metálicos (FAROOQ et al., 2011).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Cu^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Modelos cinéticos	Biossorvente		
	C	E	E + T
Pseudoprimeira ordem			
K_1 (min^{-1})	-0,040	-0,024	-0,066
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,235	0,091	0,407
R^2	0,982	0,826	0,891
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,247	0,224	0,462
Pseudossegunda ordem			
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,464	0,806	-0,606
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,280	0,236	0,460
R^2	0,992	0,997	0,999
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,247	0,224	0,462
Elovich			
A ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,060	0,148	0,330
B (g mg^{-1})	0,043	0,017	0,033
R^2	0,763	0,948	0,786

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

Na avaliação do ajuste do modelo de pseudossegunda ordem obteve-se que o mesmo é o que melhor explica a cinética do processo adsorptivo dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos três biossorventes estudados. Neste caso, os três materiais adsorventes apresentaram valores de R^2 muito próximos a 1,00 (biossorvente C: 0,992 para o Cu^{2+} e 0,998 para o Zn^{2+} ; biossorvente E: 0,997 para o Cu^{2+} e 0,998 para o Zn^{2+} e biossorvente E+T: 0,999 para o Cu^{2+} e 0,997 para o Zn^{2+}) e valores de Q_{eq} calculado similares aos de Q_{eq} experimental (Tabelas 2 e 3). Estes

resultados sugerem que o processo adsorptivo entre os íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} e os sítios ativos dos três biossorventes ocorre por meio de adsorção química, com a atuação de forças de valência e o compartilhamento de elétrons (OLIVEIRA et al., 2008; FENG et al., 2011; HO e McKAY, 1999).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, no estudo da adsorção de Zn^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Modelos cinéticos	Biossorvente		
	C	E	E + T
Pseudoprimeira ordem			
K_1 (min^{-1})	-0,016	-0,027	-0,006
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,088	0,146	0,155
R^2	0,830	0,822	0,878
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,526	0,431	0,569
Pseudossegunda ordem			
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,410	0,717	0,657
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,556	0,453	0,582
R^2	0,998	0,998	0,997
Q_{eq} (exp.) (mg g^{-1})	0,526	0,431	0,569
Elovich			
A ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,387	0,279	0,406
B (g mg^{-1})	0,031	0,035	0,034
R^2	0,876	0,818	0,825

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

Com relação ao modelo de Elovich, observa-se que os valores de R^2 obtidos foram baixos (Tabelas 2 e 3) e portanto, o seu ajuste não é aceitável. De acordo com Tseng et al. (2003) o ajuste do modelo cinético de Elovich ocorre com maior frequência em sistemas que envolvem a quimiossorção de gases em superfícies sólidas sem dessorção de produtos, com baixa aplicabilidade para sistemas envolvendo a adsorção de íons metálicos em biossorventes.

Por fim, os resultados encontrados na aplicação do modelo de difusão intrapartícula (Tabelas 4 e 5) também demonstram que a difusão não é a etapa limitante do processo

adsorvivo de Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos três bioadsorventes, indicando que há ocorrência tanto da difusão intrapartícula quanto do transporte externo com adsorção em superfície (BOPARAI et al., 2011).

Tabela 4. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Cu^{2+} pelos bioadsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Bissorvente	Parâmetros	Reta A	Reta B
C	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,027	0,002
	C_i (mg g^{-1})	0,050	0,247
	R^2	0,986	0,374
E	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,003	--
	C_i (mg g^{-1})	0,196	--
	R^2	0,713	--
E + T	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,014	-0,003
	C_i (mg g^{-1})	0,0363	0,507
	R^2	0,890	0,426

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E+T: endosperma + tegumento de pinhão manso; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula no estudo da adsorção de Zn^{2+} pelos bioadsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T)

Bissorvente	Parâmetros	Reta A
C	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,006
	C_i (mg g^{-1})	0,466
	R^2	0,943
E	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,010
	C_i (mg g^{-1})	0,034
	R^2	0,819
E + T	K_{id} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,007
	C_i (mg g^{-1})	0,049
	R^2	0,932

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E+T: endosperma + tegumento de pinhão manso; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

Considerando todos os modelos utilizados na elucidação da cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos três adsorventes avaliados neste trabalho, pode-se afirmar que o processo adsorptivo ocorre por quimiossorção, que é proporcionada por uma efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, gerando uma forte ligação entre estes dois componentes, ocorrendo principalmente ligações covalentes polares (MELO, 2009). A ocorrência de adsorção química, com maiores forças de ligação entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente é uma característica importante, uma vez que em processos de descontaminação de corpos hídricos é desejável que os contaminantes estejam fortemente aderidos ao adsorvente e não retornem facilmente para a solução.

3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato no processo adsorptivo

3.4.1 Porcentagens de remoção

A avaliação das porcentagens de remoção de Cu^{2+} pelos biossorventes (Tabela 6) demonstra que os três biossorventes apresentaram maiores taxas de remoção no intervalo de concentração inicial entre 40 e 100 mg L^{-1} . Neste caso, a casca de pinhão manso (C) apresentou os menores valores de remoção (máximo de 73,72% em 60 mg L^{-1}) em comparação com o endosperma (E) e o endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T), que por sua vez foram praticamente similares, onde ambos os biossorventes tiveram a máxima remoção de Cu^{2+} quando utilizou-se uma solução com 60 mg L^{-1} (86,47% para E e 86,39% para E+T).

Para o metal Zn^{2+} , observa-se que os três materiais adsorventes apresentaram taxas de remoção semelhantes (Tabela 6), com a máxima adsorção deste elemento químico ocorrendo na solução com 80 mg L^{-1} para o biossorvente C (87,30%), 40 mg L^{-1} para o biossorvente E (88,53%) e 40 mg L^{-1} para o biossorvente E+T (91,24%). Observa-se ainda que no intervalo entre 20 e 100 mg L^{-1} ocorreram as maiores taxas de remoção de Zn^{2+} para os três biossorventes.

Os resultados das porcentagens de remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} demonstram também que o aumento das concentrações destes metais em solução promove uma diminuição da sua adsorção pelos biossorventes, o que pode ser explicado pelo fato de que ocorre uma maior ocupação dos sítios de adsorção presentes no material adsorvente, podendo ocorrer ainda um aumento na competição por estes sítios ativos, acarretando na diminuição da eficiência de adsorção (PURANIK e PAKNIKAR, 1999; SINGHA e DAS, 2011).

O adsorvente comercial (carvão ativado) utilizado na comparação com os bioadsorventes estudados neste trabalho apresentou taxas de remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} ligeiramente superiores aos três materiais (Tabela 6). Pelo fato de que o carvão ativado possui uma alta capacidade de remoção de íons metálicos em solução, o comparativo com este material é fundamental na avaliação da eficiência dos bioadsorventes em estudo. Desta forma, apesar do melhor desempenho do carvão ativado, pode-se afirmar que os três bioadsorventes em estudo possuem potencial para remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas, uma vez que, ao contrário do carvão ativado, estes materiais não foram submetidos a nenhum processo de transformação ou ativação química. Cabe salientar ainda que o processo de produção e ativação do carvão ativado transforma este material em um adsorvente de excelente qualidade, porém, este procedimento também o torna um produto muito oneroso, o que conseqüentemente acarreta em alto custo nos processos de descontaminação que utilizam o carvão ativado (GIRODS et al., 2009).

Tabela 6. Porcentagens de remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos bioadsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

		Cu									
Adsorvente	C_0 (mg L ⁻¹)										
	5	20	40	60	80	100	120	140	160	200	
C	43,60	71,07	73,53	73,72	68,45	65,73	57,56	52,88	47,17	41,15	
E	53,59	79,08	81,34	86,47	84,46	83,55	80,40	77,34	73,27	65,82	
E + T	63,35	83,43	83,55	86,39	85,52	83,33	81,76	78,00	75,95	69,44	
CA	88,36	91,30	90,86	91,92	91,96	93,35	93,63	93,86	94,23	94,97	

		Zn									
Adsorvente	C_0 (mg L ⁻¹)										
	5	20	40	60	80	100	120	140	160	200	
C	60,33	84,90	84,45	85,92	87,30	84,54	80,66	71,07	58,50	61,44	
E	80,39	87,91	88,53	84,78	79,72	75,84	73,41	65,17	57,84	54,47	
E + T	79,11	90,45	91,24	87,16	83,41	78,32	75,43	73,69	66,45	64,88	
CA	95,93	97,87	90,25	91,33	86,96	82,77	83,50	79,17	76,21	77,42	

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado; C_0 : concentração inicial.

O estudo e obtenção de materiais alternativos que possuem boas capacidades de remoção de contaminantes sem a sua modificação ou ativação se mostra muito importante,

pois neste caso, haverá uma significativa diminuição dos custos de tratamento de efluentes ou recursos hídricos contaminados, que é um dos principais entraves deste processo.

Utilizando os resultados das porcentagens de remoção dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} realizou-se o cálculo e a comparação das quantidades remanescentes destes metais na solução após o processo adsorptivo, as quais foram comparadas com os valores da legislação brasileira, que é composta pelas resoluções do CONAMA nº 357/2005 e nº430/2011 e pela portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2005; BRASIL 2011a; BRASIL 2011b), as quais permitem, respectivamente, para o Cu^{2+} 0,013; 1,00 e 2,00 mg L^{-1} , e 5,00 mg L^{-1} nas três normativas para o Zn^{2+} . Para o Cu^{2+} , as menores concentrações encontradas foram 2,82; 2,32 e 1,83 mg L^{-1} quando se utilizou uma concentração inicial de 5,00 mg L^{-1} . Desta forma, apenas o bioissorvente E+T foi capaz de descontaminar a solução. Já para o Zn, a casca de pinhão manso proporcionou a descontaminação das soluções quando utilizou-se uma concentração inicial de 5 e 20 mg L^{-1} (concentração final de 1,98 e 3,02 mg L^{-1} respectivamente), ao passo que o endosperma e a mistura do endosperma mais tegumento possibilitaram a remoção de Zn^{2+} em níveis aceitáveis pela legislação na concentrações iniciais de 5, 20 e 40 mg L^{-1} (concentrações finais de 0,98; 2,42 e 4,59 mg L^{-1} para o bioissorvente E e 1,04; 1,91 e 3,50 mg L^{-1} para o bioissorvente E+T). Nas concentrações mais altas os materiais não foram capazes de promover a descontaminação dentro dos níveis da legislação brasileira, entretanto, cabe salientar processos sequenciais de adsorção poderão proporcionar uma efetiva descontaminação das soluções.

3.4.2 Isotermas de adsorção

Por meio das isotermas de adsorção obtêm-se a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente em função da concentração da solução em equilíbrio dinâmico (WITEK-KROWIAK et al., 2011), podendo-se ainda utilizar diferentes modelos matemáticos para a linearização destas isotermas e obtenção de parâmetros extremamente importantes para a interpretação dos dados obtidos no processo adsorptivo.

Os resultados das isotermas de adsorção dos três bioissorventes em estudo e do carvão ativado (Figura 8) demonstram que tanto para o Cu^{2+} quanto para o Zn^{2+} , os três materiais em estudo apresentaram isotermas do grupo L de Langmuir. Com relação ao carvão ativado, para o Cu^{2+} as taxas de remoção foram elevadas em qualquer concentração inicial deste metal, não sendo possível obter a isoterma, sendo que para o Zn^{2+} , a isoterma obtida também pode ser classificada como do grupo L de Langmuir. As isotermas do grupo L de

Langmuir apresentam como característica principal uma curvatura voltada para baixo, a qual ocorre devido a diminuição da disponibilidade de sítios ativos proporcionada pelo aumento da concentração do adsorvato (GILES, 1960). Este tipo de isoterma permite ainda a obtenção da capacidade máxima de adsorção por meio de modelos matemáticos, como o de Langmuir (MONTANHER et al., 2005).

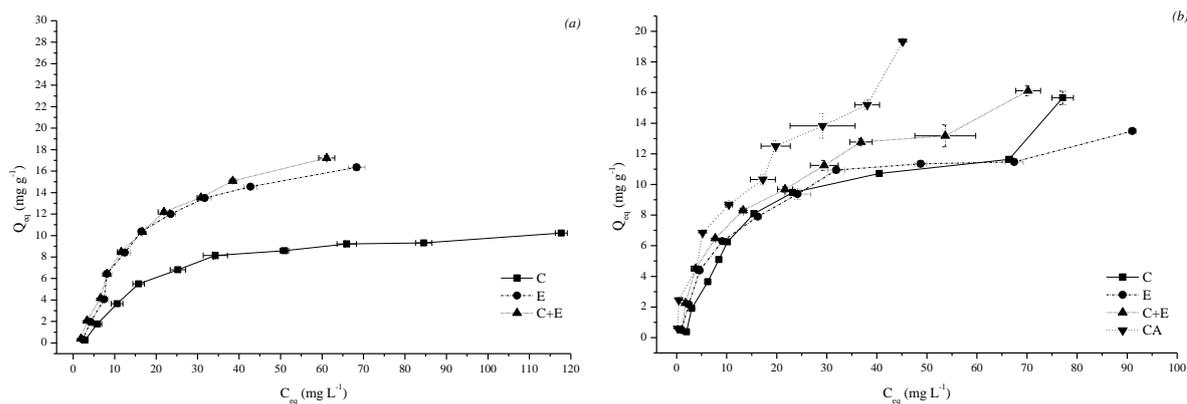


Figura 8. Isothermas de adsorção de Cu^{2+} (a) e Zn^{2+} (b) pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) (C_0 : 5 a 200 mg L^{-1} ; m: 8 g L^{-1} ; t: 60 min; pH: 5,5; 200 rpm; 25 °C).

Com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção dos biossorventes e os principais parâmetros envolvidos no processo adsorptivo dos metais em estudo, realizou-se a linearização das isothermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R), as quais são apresentadas na Figura 9.

Assim como para a cinética de adsorção, o ajuste do modelo matemático aplicado na linearização é avaliado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido. Desta forma, ao se observar os resultados das linearizações (Tabelas 7 e 8) pode-se afirmar que os três biossorventes em estudo neste trabalho apresentaram um melhor ajuste pelo modelo de Langmuir, indicando assim, que a adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} por estes materiais ocorre predominantemente em monocamadas (MONTANHER et al., 2005). O carvão ativado, por sua vez, apresentou um maior valor de R^2 no ajuste do modelo de Freundlich (0,997 para o Cu^{2+} e 0,993 para o Zn^{2+}), sugerindo que para este material, o processo adsorptivo ocorre principalmente em multicamadas.

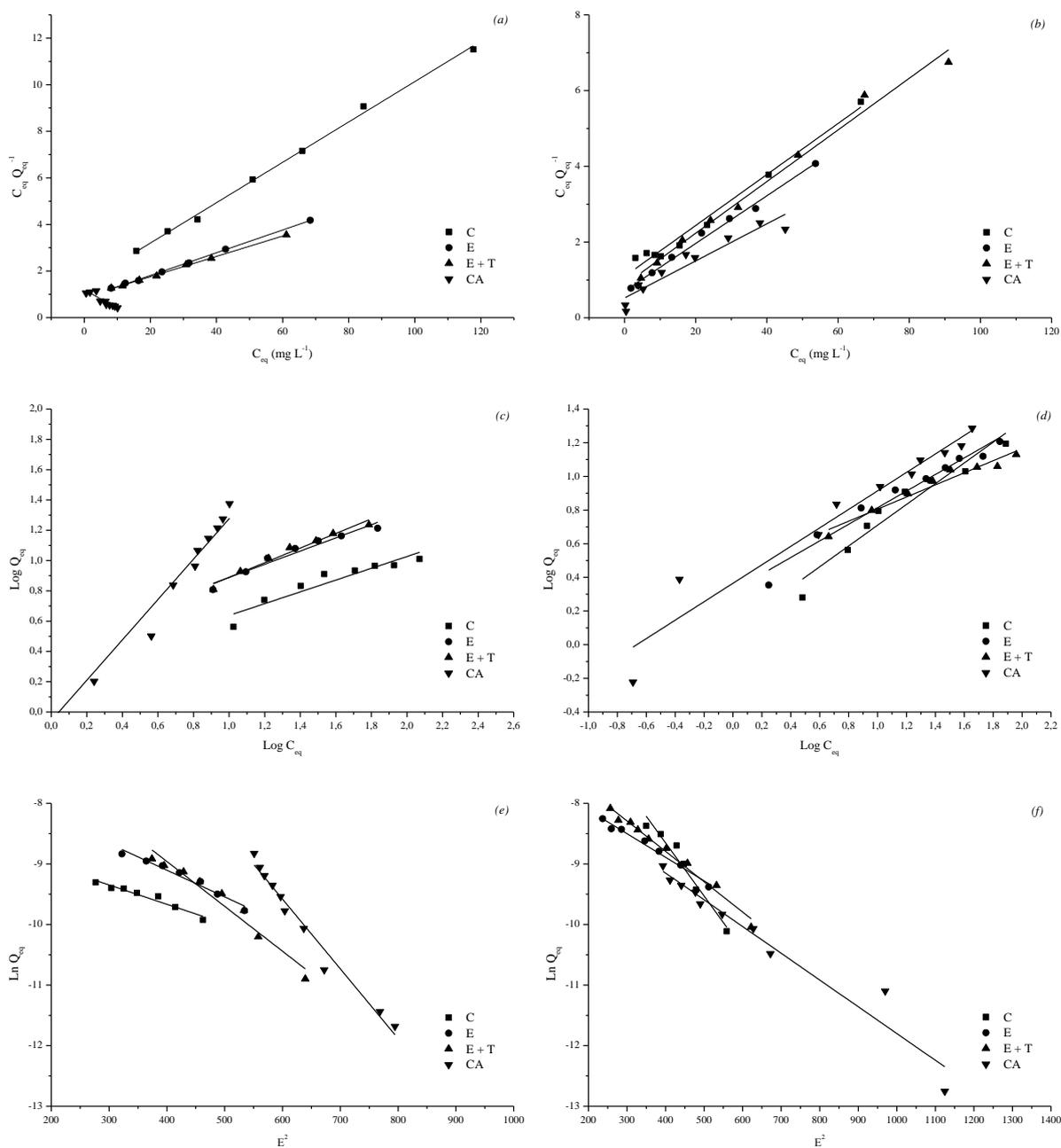


Figura 9. Linearizações das isothermas de adsorção de Cu²⁺ e Zn²⁺ pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA) pelos modelos matemáticos de Langmuir (a para Cu²⁺ e b para Zn²⁺), Freundlich (c para Cu²⁺ e d para Zn²⁺) e Dubinin-Radushkevich (e para Cu²⁺ e f para Zn²⁺).

Os valores obtidos para o parâmetro Q_m de Langmuir (Tabelas 7 e 8), que é a capacidade máxima de adsorção, demonstram que para o Cu²⁺, os biossorventes produzidos a partir da casca (C), do endosperma (E) e do endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) apresentaram, respectivamente, 11,541; 20,475 e 22,910 mg g⁻¹ como máxima capacidade de adsorção, ao passo que para o Zn²⁺ os biossorventes apresentaram capacidade de remover,

respectivamente, 14,852; 15,888 e 14,674 mg deste metal por g de biossorvente. O valor de Q_m obtido para a adsorção de Zn^{2+} pelo carvão ativado (18,591 mg g^{-1}) foi superior aos encontrados para os biossorventes, contudo, novamente salienta-se que este material é submetido a ativação química e portanto possui alta capacidade de adsorção.

A avaliação do parâmetro R_L de Langmuir para os três biossorventes em ambos os metais avaliados, demonstra que o processo de adsorção é favorável, uma vez que os mesmos se encontram entre o intervalo de 0 e 1 (LIN e JUANG, 2002).

Tabela 7. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Cu^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (c), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Modelo	Parâmetro	Adsorvente		
		C	E	E + T
Langmuir	Q_m	11,541	20,475	22,910
	K_L	0,127	0,041	0,039
	R_L	0,038	0,110	0,115
	R^2	0,997	0,999	0,998
Freundlich	K_f	2,570	2,296	2,073
	n	0,097	0,197	0,196
	R^2	0,874	0,944	0,963
D-R	Q_d	$0,002 \times 10^{-1}$	$0,006 \times 10^{-1}$	$0,002 \times 10^{-1}$
	E	12,520	10,660	8,220
	R^2	0,938	0,962	0,950

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; 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.

Apesar do modelo matemático de Freundlich apresentar valores de R^2 inadequados, o parâmetro n pode ser utilizado como indicador da reatividade dos sítios ativos do adsorvente, sendo que neste caso, valores de n superiores a 1 sugerem a presença de sítios altamente energéticos no material, os quais são os primeiros a serem ocupados pelos íons metálicos (SODRÉ et al., 2001). Desta forma, os resultados encontrados pelos três biossorventes para o parâmetro n indicam, tanto para o Cu^{2+} quanto para o Zn^{2+} , a presença de sítios ativos com

energia relativamente fraca e similar, os quais são ocupados sem uma preferência específica pelos íons metálicos, o que corrobora o melhor ajuste obtido pelo modelo de Langmuir, que apresenta melhor ajuste quando ocorrem sítios ativos de igual energia em todo o material (monocamada).

Tabela 8. Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção de Zn^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Modelo	Parâmetro	Adsorvente			
		C	E	E + T	CA
Langmuir	Q_m	14,852	15,888	14,674	18,591
	K_L	0,074	0,044	0,059	0,028
	R_L	0,064	0,101	0,078	0,152
	R^2	0,980	0,992	0,987	0,975
Freundlich	K_f	1,621	2,029	2,782	1,747
	n	0,057	0,158	0,160	1,595
	R^2	0,929	0,963	0,949	0,993
D-R	Q_d	$0,058 \times 10^{-1}$	$0,007 \times 10^{-1}$	$0,011 \times 10^{-1}$	$0,008 \times 10^{-1}$
	E	7,551	11,337	9,990	10,030
	R^2	0,950	0,982	0,981	0,998

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado; 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.

Assim como para o modelo de Freundlich, os parâmetros do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (D-R) também podem ser utilizados para auxiliar o entendimento dos mecanismos do processo adsorptivo dos metais em estudo. Desta forma, ao se considerar a energia média de sorção (E), que corresponde a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, indicando assim se a adsorção é de caráter físico ou químico (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), observa-se que o processo adsorptivo de Cu^{2+} pelos três biossorventes é de caráter químico, uma vez que os valores de E são superiores a $8,0\ kJ\ mol^{-1}$ (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÁVERE et al., 2010). Este mesmo indicativo foi encontrado para a adsorção de Zn^{2+} pelos adsorventes obtidos a

partir do endosperma de pinhão manso (E) e do endosperma mais tegumento (E+T). Já a casca de pinhão manso (C) apresentou um valor de E igual a $7,551 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que caracteriza a adsorção como física, contrariando os resultados obtidos nos estudos anteriores, entretanto, deve-se considerar que o valor de R^2 apresentado por este biossorvente é relativamente baixo (0,950) e que o valor de E é próximo $8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, de modo que não pode-se afirmar com total certeza que o processo adsorptivo de Zn^{2+} nos sítios ativos da casca de pinhão manso ocorra por meio de adsorção física.

A capacidade máxima de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} (Q_m de Langmuir) pelos biossorventes em estudo foi ainda comparada outros materiais biossorventes (Tabela 6). Sendo assim, observa-se que os três biossorventes obtidos a partir dos resíduos de pinhão manso apresentaram melhores capacidades máximas de adsorção que todos os materiais comparados, indicando que os mesmos são excelentes materiais para remoção de Cr^{3+} em solução.

3.4.3 Caracterização dos grupos funcionais do adsorvente após o processo adsorptivo

A caracterização dos grupos funcionais presentes na estrutura dos biossorventes após o processo adsorptivo dos metais em estudo por espectrometria de IR (Figura 8) demonstra que para ambos os metais, os três biossorventes não apresentaram uma modificação significativa dos seus grupos funcionais, ou seja, os biossorventes mantiveram suas características pré-existentes, com a participação dos grupos funcionais já citados no item 3.1 no processo adsorptivo dos metais.

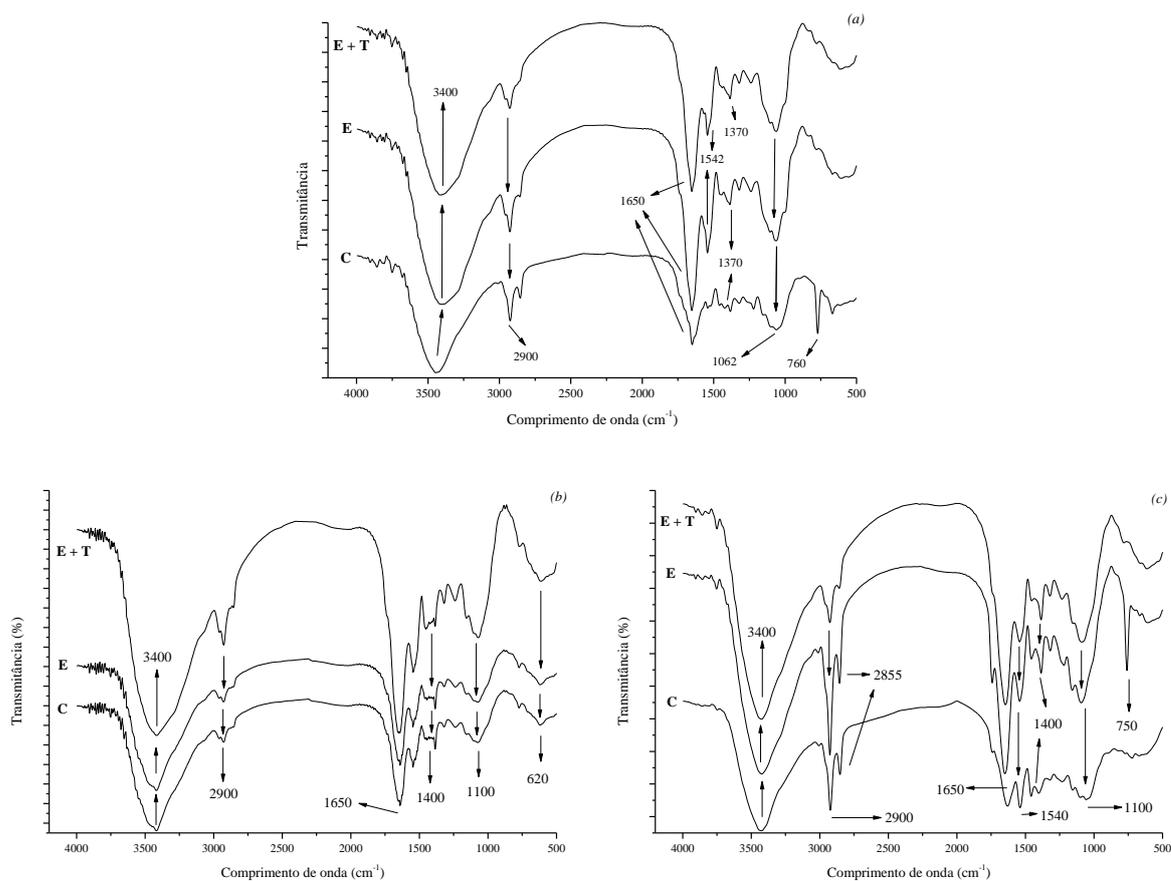


Figura 10. Espectros de infravermelho dos biossorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E) e endosperma + tegumento de pinhão manso (E + T) antes (a) e após o processo adsorptivo com Cu²⁺ (b) e Zn²⁺ (c).

3.5 Dessorção

Os resultados da dessorção dos metais em estudo pelos biossorventes e o carvão ativado (Tabela 9) demonstram que para o Cu²⁺ as taxas de dessorção foram baixas (C = 59,29; E = 56,99, E + T = 56,76 e CA = 44,02%). Neste caso, pode-se relacionar estes resultados com a ocorrência de adsorção química com alta energia entre os íons de Cu²⁺ e os sítios ativos do adsorvente (NAMASIVAYAM et al., 1998). É importante ressaltar que o aumento da concentração de HCl ou a utilização de outras substâncias para promover a dessorção pode possibilitar melhores resultados de dessorção, como por exemplo, o ácido nítrico (HNO₃), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o hidróxido de sódio (NaOH) ou ainda o complexante EDTA (SEKHAR et al., 2004; BERNARDO et al., 2009).

Para o Zn²⁺ observa-se que as taxas de dessorção foram um pouco melhores (Tabela 9), com o biossorvente obtido a partir do endosperma de pinhão manso (E) apresentando os melhores resultados (C = 65,71; E = 82,09, E + T = 71,08 e CA = 42,22%), de modo que este

material permite a recuperação deste metal para uso em sistemas de sorção/dessorção, bem como a recuperação do mesmo após o processo adsorptivo. No caso dos bioadsorventes C e E+T, as mesmas considerações realizadas para o Cu^{2+} são válidas.

De modo geral, uma boa taxa de dessorção é uma característica desejável para um adsorvente, pois a mesma irá possibilitar um melhor uso do material em processos de sorção/dessorção e menores custos em processos de remediação em larga escala.

Tabela 9. Porcentagens médias de adsorção e dessorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos bioadsorventes casca de pinhão manso (C), endosperma de pinhão manso (E), endosperma + tegumento de pinhão manso (E+T) e para o carvão ativado (CA)

Cu^{2+}		
Adsorvente	Adsorção (%)	Dessorção (%)
C	59,49	59,29
E	76,54	56,99
E + T	79,07	56,76
CA	92,44	44,02
Zn^{2+}		
Adsorvente	Adsorção (%)	Dessorção (%)
C	75,91	65,71
E	74,81	82,09
E + T	79,01	71,08
CA	86,14	45,22

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; CA: carvão ativado.

3.6 Termodinâmica de adsorção

A temperatura é um fator que possibilita alterações no processo adsorptivo atuando sobre a espontaneidade deste e nas forças que interagem na adsorção do soluto aos sítios ativos do adsorvente. Desta forma, o estudo da termodinâmica do processo de adsorção possibilita o entendimento da influência proporcionada pela temperatura.

Os resultados obtidos para os dois metais em estudo (Tabelas 10 e 11) demonstram que para ambos os metais, a casca de pinhão manso (C) apresentou uma diminuição dos valores de Q_{eq} (quantidade do metal adsorvida por massa de bioadsorvente), ao passo que para o endosperma (E) e o endosperma mais tegumento (E+T) observa-se um aumento deste parâmetro em função do aumento da temperatura.

De acordo com Khattri e Singh (2000), o aumento da temperatura provoca uma diminuição na adsorção em sistemas líquido/sólido, uma vez que maiores valores deste fator proporcionam um aumento na solubilidade do sistema e conseqüentemente, uma diminuição no potencial químico, acarretando em uma menor adsorção. Assim, para a casca de pinhão manso (C), observa-se a ocorrência dos efeitos relatados pelos autores supracitados. Já os resultados encontrados para os biossorventes E e E+T contradizem esta afirmação, contudo, vários trabalhos relacionados com a utilização de biossorventes na remoção de metais demonstram que um aumento da temperatura pode promover um aumento na adsorção (MENEGHEL et al., 2013a; MENEGUEL et al., 2013b; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b; RUBIO et al., 2013c).

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cu^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso

Biossorvente	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C	15	7,912	10,582			0,984
	30	7,770	10,903			
	45	7,626	11,224	4,422	-21,389	
	60	7,446	11,545			
E	15	0,889	-31,389			0,974
	30	1,413	-31,969			
	45	1,770	-32,548	-20,262	38,633	
	60	2,166	-33,128			
E + T	15	2,782	-14,696			0,975
	30	3,238	-14,938			
	45	3,454	-15,180	-10,051	16,126	
	60	3,681	-15,422			

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (kJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia (J mol^{-1}).

Com relação a entalpia (ΔH) do processo adsortivo, valores negativos indicam que o processo é exotérmico (ocorre liberação de energia) e valores positivos sugerem a ocorrência de processo endotérmico (ocorre absorção de energia) (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). Neste sentido, para ambos os metais, o biossorvente C demonstrou a existência de um

processo endotérmico, ao passo que os biossorventes E e E+T apresentaram um processo exotérmico (Tabelas 10 e 11).

Um dos principais critérios a se considerar na avaliação da espontaneidade de um sistema adsorvente quando são mantidas condições de temperatura e pressão constantes é a energia livre de Gibbs (ΔG) (CRINI e BADOT, 2008). Neste caso, valores negativos de ΔG indicam a natureza espontânea da reação (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), sendo que quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais energeticamente favorável será o processo adsorvente (DEBRASSI et al., 2011). Desta forma, observa-se que o processo adsorvente entre os dois metais e os biossorventes em estudo apresentaram valores positivos de ΔG para a casca de pinhão manso, enquanto que ocorreram valores negativos para os biossorventes E e E+T, com o primeiro apresentando uma adsorção energeticamente mais favorável em relação ao segundo (Tabelas 10 e 11). Os resultados obtidos para o E e E+T demonstram ainda que o aumento da temperatura proporciona um aumento na quantidade dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} adsorvidos devido ao aumento da espontaneidade do processo de adsorção (FAROOQ et al., 2011).

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Zn^{2+} pelos biossorventes casca de pinhão manso, endosperma de pinhão manso e endosperma + tegumento de pinhão manso

Biossorvente	TEMP °C	Parâmetros Termodinâmicos				
		Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C	15	2,7901	29,240			0,973
	30	2,5125	30,143			
	45	2,1916	31,045	11,914	-60,163	
	60	1,8123	31,948			
E	15	5,1199	-23,409			0,995
	30	5,3460	-23,982			
	45	5,4749	-24,557	-12,370	38,326	
	60	5,5695	-25,132			
E + T	15	5,3686	-6,326			0,988
	30	5,4231	-6,475			
	45	5,4834	-6,623	-3,465	9,934	
	60	5,4635	-6,772			

C: casca de pinhão manso; E: endosperma de pinhão manso; E + T: endosperma + tegumento de pinhão manso; Q_{eq} : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (kJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia (J mol^{-1}).

Com relação a entropia (ΔS) observa-se que os resultados da casca de pinhão manso para os dois metais foram negativos, sugerindo uma baixa desordem e aleatoriedade no sistema adsorativo, o que gera menores energias de adsorção. Para os biossorventes E e E+T obteve-se o contrário, onde os valores positivos de ΔS indicam um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo de adsorção, proporcionando uma maior capacidade adsorativa (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

3.7 Destinação dos adsorventes após o processo adsorativo

Na avaliação da viabilidade e eficiência de um biossorvente, um dos principais aspectos a se considerar é a possibilidade de recuperação do material adsorvente e do metal adsorvido por este, principalmente quando o metal apresenta alto valor comercial. Neste sentido, as duas principais estratégias utilizadas para recuperação do adsorvente e do adsorvato em sistemas de remoção de contaminantes, são os processos de regeneração do adsorvente (dessorção) e incineração, a qual se mostra mais viável quando os materiais utilizados para o processo adsorativo possuem baixo custo e alta disponibilidade (PARK et al., 2010).

Os resultados de dessorção encontrados neste trabalho demonstram que os biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso podem ser submetidos ao processo de regeneração para uso por mais de uma vez, o que, conforme já salientado, é uma característica desejável neste caso. Além disto, os biossorventes em estudo também podem ser submetidos à incineração para recuperação do metal adsorvido, uma vez que os mesmos apresentam alta disponibilidade e baixo custo. A incineração do material após o processo adsorativo possibilita ainda o uso do calor da sua queima para geração de energia térmica.

4 CONCLUSÃO

As condições ideais do processo adsorativo entre os biossorventes e os íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} são: pH de solução de 5,0; 8,0 g L^{-1} de biossorvente em solução e tempo de contato de 60 min.

Para ambos os metais, a cinética de adsorção indicou que a adsorção nos sítios ativos dos biossorventes ocorre de forma química, com um melhor ajuste do modelo de pseudossegunda ordem.

Para os três biossorventes, o modelo matemático de Langmuir foi o que melhor se ajustou no estudo das isotermas, indicando assim, o predomínio de quimiossorção por monocamadas. As capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir para o Cu^{2+} foram, respectivamente, para a casca (C), o endosperma (E) e o endosperma + tegumento (E+T), 11,541; 20,475 e 22,910 mg g^{-1} , ao passo que para o Zn^{2+} as capacidades foram, respectivamente, 14,852; 15,888 e 14,674 mg g^{-1} .

Os três biossorventes apresentaram taxas de dessorção que permitem a sua recuperação após o processo adsorptivo, possibilitando o seu uso em fluxos de sorção/dessorção.

Com relação a termodinâmica, observou-se que processo de adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} pela casca de pinhão manso (C) é endotérmico, ao passo que para o endosperma (E) e o endosperma mais tegumento (E+T) é exotérmico, com aumento da desordem do sistema conforme ocorre a adsorção.

Por meio dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que os três biossorventes obtidos a partir da biomassa de pinhão manso possuem capacidade de remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas, podendo ser utilizados como alternativa aos adsorventes comumente utilizados em sistemas de remediação de recursos hídricos contaminados com estes metais.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas**. Campinas, 2011. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas.

AOAC. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2516-2527, 2008.

ARRUDA, F. P. et al. O cultivo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxic Substances Index**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/az/a.html>>. Acesso em 15 Out 2013.

AYUDHAYA, N. L. N.; GARIVAIT, S. Potential of *Jatropha curcas* derived biodiesel for rice farmers in Thailand. **Energy Procedia**, v. 9, n. 3, p. 252-263, 2011.

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

BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1, p. 66-71, 2010.

BASILI, M.; FONTINI, F. Biofuel from *Jatropha curcas*: Environmental sustainability and option value. **Ecological Economics**, v. 78, n. 1, p. 1-8, 2012.

BERNARDO, G. R.; RENE, R. J.; CATALINA, A. T. M. Chromium(III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 6, p. 845-854, 2009.

BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, n. 1-3, p. 322-333, 2013.

BLANCO, M. V. et al. Kinetics of bioaccumulation of heavy metals in *Odontesthes bonariensis* is explained by a single and common mechanism. **Ecological Modelling**, v. 274, n. 1, p. 50-56, 2014.

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

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

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

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

CONTRAN, N. et al. State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: from sowing to biodiesel and by-products. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 3, p. 202-215, 2013.

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.

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, n. 2, p. 220-229, 2008.

FACT. **The Jatropha handbook**: from cultivation to application. Holanda, 2010, 172 p.

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

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

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 2-3, p.616-645, 2009.

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

GARG, U. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1149-1157, 2008.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GIRODS, P. et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 491-501, 2009.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C. Comparison between an anionic exchanger of chitosan quaternary ammonium salt and a commercial exchanger in the extraction of available phosphorus in soils. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

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

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2, p. 134-142, 2008.

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

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, n. 4, p.451-465, 1999.

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

HOSSAIN, M. A. et al. 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. 5, p. 87-104, 2012.

INTERNATIONAL UNION PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: PAQUOT, C, HAUFENNE, A (Org.) **Determination of moisture and volatiles matter content**. Oxford: Blackwell, 1988.

IQBAL, M.; SAEED, A.; ZAFAR, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1-3, p. 161-171, 2009.

JACQUES, R. C. et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 2, p. 193-198, 2007.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 120, n. 3-4, p. 283-294, 2000.

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

KURNIAWAN, T. A. et. al. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006.

- LIMA, A. J. B. et al. Using activated carbon to remove copper from sugar cane spirit. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.
- LIMA, C. C. et al. Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 334-340, 2009.
- LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 315-326, 2002.
- MELO, C. R. Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. Florianópolis, 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, n. 4, p. 1383-1396, 2013a.
- MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013b.
- MHAMDI, M.; ELALOUI, E.; TRABELSI-AYADI, M. Adsorption of zinc by a Tunisian Smectite through a filtration membrane. **Industrial Crops and Products**, v. 47, n. 2, p. 204-211, 2013.
- MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{+2} , Al^{+3} , Ni^{+2} e Zn^{+2} . **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.
- 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.
- NAMASIVAYAM, C.; SANGEETA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from *Jatropha* husk, an agro-industrial solid waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 2, p. 181-184, 2007.
- OFOMAJA, A. E. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 7, p. 1491-1499, 2010.
- OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507-512, 2008.
- PARAWIRA, W. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: a review. **Scientific Research and Essays**, v. 4, n. 14, p. 1796-1808, 2010.

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, presente, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86-102, 2010.

PASCOAL-NETO, C. et al. 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. 2, p. 143-151, 1995.

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

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

PROLA, L. D. T. Comparision of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, n. 2, p. 328-340, 2013.

PURANIK, P. PAKNIKAR, K. M. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal system. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 3, p. 269-276, 1999.

ROCHA, O. R. S. Evaluation of adsorption process using green coconut mesocarp for removal of reative gray BF-2R dye. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. 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.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 3, p. 227-233, 2013a.

RUBIO, F. et al. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. Byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p. 25-40, 2013b.

RUBIO, F. et al. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead(II) removal from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 1, p. 1-10, 2013c.

SAHU, R. C.; PATEL, R.; RAY, B. C. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: neutralized by CO₂. **Desalination**, v. 266, n. 1, p. 93-97, 2011.

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

SCIBAN, M. et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 402-409, 2007.

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

SILITONGA, A. S. et al. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 7, p. 3733-3756, 2011.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids Surface B**, v. 84, n. 2, p. 221-232, 2011.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. Boca Raton: CRC Press, 1999, 288 p.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

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

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering and Research Design**, v. 89, n. 3, p. 335-340, 2011.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 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.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.

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

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

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Science**, v. 20, n. 5, p. 1168-1176, 2008.

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

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

XIAO, R. et al. Distribution and contamination assessment of heavy metals in water and soils from the college town in the Pearl River Delta, China. **Clean – Soil, Air and Water**, v. 40, n. 10, p. 1167-1173, 2012.

YE, M. et al. Current situation and prospects of *Jatropha curcas* as a multipurpose tree in China. **Agroforestry Systems**, v. 76, n. 5, p. 487–497, 2009.

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

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de biossorventes com baixo custo a partir de resíduos da agroindústria mostra-se extremamente importante e vantajosa, uma vez que os materiais adsorventes empregados atualmente no tratamento de soluções líquidas possuem alto custo, o que dificulta o seu uso em locais de baixa renda e em processos de remediação em larga escala.

Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstram que os resíduos gerados na produção do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) podem ser utilizados no processo de biossorção dos metais Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas. Os biossorventes produzidos e avaliados neste trabalho foram obtidos sem nenhuma modificação ou ativação química, o que proporciona um baixo custo no processo de remediação de corpos hídricos ou efluentes contaminados com metais, sendo esta, uma das principais vantagens no uso destes materiais. Entretanto, a utilização de processos químicos ou físicos de modificação ou ativação destes biossorventes não deve ser descartada, pois este procedimento pode proporcionar maiores capacidades de adsorção de contaminantes, contudo, se faz necessário o estudo da viabilidade econômica pra tal processo.

A utilização a campo destes biossorventes pode ser realizada de diferentes formas, com destaque para o seu uso em reatores, colunas de percolação, barreiras reativas permeáveis ou ainda a granel. Para tanto, sugere-se a avaliação destes materiais nestes diferentes sistemas em trabalhos futuros.

É importante salientar que o aproveitamento de resíduos agroindustriais proporciona ainda o aumento da cadeia produtiva das culturas agrícolas, com a agregação de valor a estes materiais, o que certamente contribui para uma maior sustentabilidade econômica nas propriedades rurais. Deste modo, o uso dos resíduos gerados na extração do óleo vegetal das sementes de pinhão manso como biossorventes possibilita, além da sustentabilidade econômica e ambiental, a sustentabilidade social, uma vez que o cultivo desta espécie vem sendo incentivado principalmente nas propriedades rurais de baixa renda, contribuindo assim, para uma maior renda na agricultura familiar e uma maior sustentabilidade global.