

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON**

DANIEL SCHWANTES

**PREPARO DE BIOMASSAS VEGETAIS MODIFICADAS QUIMICAMENTE E
APLICAÇÃO EM ESTUDOS ADSORTIVOS DE Cd(II), Pb(II) E Cr(III)**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON

2016

DANIEL SCHWANTES

**PREPARO DE BIOMASSAS VEGETAIS MODIFICADAS QUIMICAMENTE E
APLICAÇÃO EM ESTUDOS ADSORTIVOS DE Cd(II), Pb(II) E Cr(III)**

**Tese apresentada à Universidade Estadual do
Oeste do Paraná, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agronomia
para obtenção do título de Doctor Scientiae.**

Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Co-orientador: Dr. Herbert Nacke

Co-orientador: Dr. Douglas Dragunski

MARECHAL CÂNDIDO RONDON

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S398p

Schwantes, Daniel

Preparo de biomassas vegetais modificadas quimicamente e aplicação em estudos adsorptivos de Cd(II). Pb(II) E Cr(III)./Daniel Schwantes. Marechal Cândido Rondon, 2016.

196 f.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Herbert Nacke

Coorientador: Prof. Dr. Douglas Dragunski

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2016

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Agronomia

1. Modificações químicas. 2. Adsorvente modificado. 3. Remediação de metais. 4. Água – Tratamento. 5. Processos adsorptivos. I. Gonçalves Júnior, Affonso Celso. II. Nacke, Herbert. III. Dragunski, Douglas. IV. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. V. Título.

CDD 20.ed. 628.162

CIP-NBR 12899

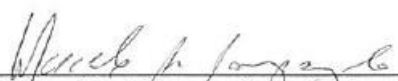
Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9ª/965

DANIEL SCHWANTES

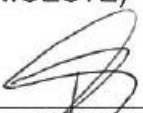
**PREPARO DE BIOMASSAS VEGETAIS MODIFICADAS QUIMICAMENTE E
APLICAÇÃO EM ESTUDOS ADSORTIVOS DE Cd(II), Pb(II) e Cr(III)**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 05 de agosto de 2016



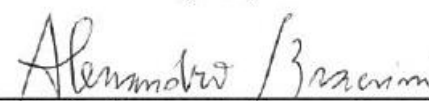
Pesq. Dr. Marcelo Angelo Campagnolo
(UNIOESTE)



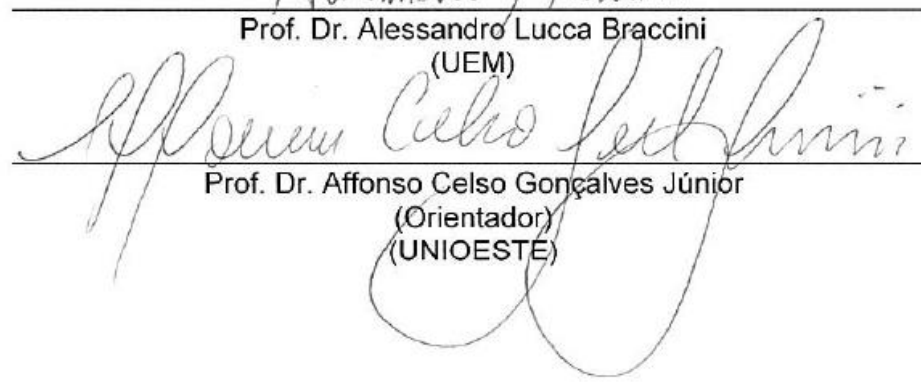
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
(Coorientador)
(UNIOESTE)



Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
(UEL)



Prof. Dr. Alessandro Lucca Braccini
(UEM)



Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior
(Orientador)
(UNIOESTE)

Aos meus pais Eloisa e
Wilson, que pelo exemplo de
perseverança e dedicação, por
me ensinarem a jamais
desistir frente as dificuldades.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas pessoas especiais que colocou em minha jornada terrena.

Ao meu Professor, Orientador, Grande Amigo e Irmão Affonso Celso Gonçalves Jr. pelo conhecimento compartilhado, compreensão nos momentos difíceis, oportunidade, estímulo e motivação para a realização deste trabalho. Agradeço também por ser para mim um grande exemplo de dedicação, pelos preciosos conselhos e pela inestimável confiança.

Aos meus pais, Vilson Schwantes e Eloisa B. F. Schwantes, pelas palavras de incentivo, apoio constante e ensino diário. Agradeço por sempre entenderem minhas ausências devido a intensa correria diária. A minha irmãzinha Nicole, mui amada e querida.

Aos meus Co-Orientadores e grandes amigos, Herbert Nacke e Douglas Cardoso Dragunski, pessoas cujo exemplo de perseverança e dedicação sempre levarei comigo.

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

Aos meus amigos Alisson Junior Miola, Gustavo Ferreira Coelho e Marcelo Campagnolo, pela grande amizade, incentivo, auxílio, força e por não medir esforços durante toda esta etapa.

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

Aos grandes amigos do GESOMA Eduardo (el gafanhoto), Adir, Caio, Camila, Natália, Dionir, Juliano (toto) e Élio (tato), pelos auxílios e companheirismo durante toda esta jornada.

Aos colegas, laboratoristas, orientados e amigos da PUC – Toledo (Curso de Engenharia Ambiental), que em toda esta jornada sempre compreenderam minhas eventuais ausências, sabendo que isto era necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

A CAPES pela concessão da bolsa.

SCHWANTES D. **Preparo de biomassas vegetais modificadas quimicamente e aplicação em estudos adsorptivos de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)**. Marechal Cândido Rondon, 2016. 196 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO GERAL

Esta pesquisa relaciona o desenvolvimento e uso de adsorventes modificados a partir de resíduos agroindustriais. Para tal, foram obtidos os seguintes resíduos sólidos agroindustriais: cascas de pinus (*Pinus elliottii*), resíduo sólido da fabricação de madeira; torta de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst), resíduo sólido da extração do óleo (agroindústria do biodiesel); e cascas de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), subproduto da industrialização da mandioca. A partir destes resíduos agroindustriais, que apresentam nenhum ou baixo valor de mercado, foram produzidos os biossorventes P. *in natura*, C. *in natura* e M. *in natura* e (adsorventes naturais ou biossorventes), dos quais foram produzidos os adsorventes modificados, por meio da lavagem com soluções de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH 0,1 mol L⁻¹, dando origem aos adsorventes modificados de pinus P. H_2O_2 , P. H_2SO_4 e P. NaOH; de crambe C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH, e de mandioca M. H_2O_2 , M. H_2SO_4 , M. NaOH. Na primeira etapa do estudo destes adsorventes (*in natura* e modificados), realizou-se a caracterização dos materiais, a citar: composição química dos adsorventes, pH_{PCZ}, espectros de infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG e DTG) e isothermas de BET e BJH (porosidade e área superficial). Após a caracterização dos materiais adsorventes, foram conduzidos estudos de adsorção para os metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III), que visavam avaliar a performance dos materiais quanto a influência do pH da solução contaminante (condições ideais de adsorção), ou seja, a adsorção de íons metálicos em função de massas crescentes e do pH do meio; o efeito do tempo no processo de adsorção (cinética de adsorção), a influência de concentrações crescentes de íons metálicos e linearização das isothermas (estudos de equilíbrio de adsorção), o efeito da temperatura no processo sortivo (estudos de termodinâmica de adsorção), bem como o reuso destes materiais adsorventes por meio de eluição ácida (estudos de dessorção). As microscopias eletrônicas de varredura indicaram a ocorrência de mudanças na superfície dos adsorventes, o pH_{PCZ} dos adsorventes modificados foi distinto dos biossorventes, além disso, também foram observadas alterações quanto a amplitude das bandas dos grupos funcionais no espectro de infravermelho, com novos grupos funcionais observados, tais dados sugerem a ocorrência de modificações aos adsorventes. Os resultados obtidos demonstram que, no geral, os adsorventes modificados apresentam maior capacidade de adsorção de íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III) que os materiais *in natura*. Os adsorventes a base de pinus, crambe e mandioca não apresentaram variação significativa com relação à faixa de pH estudada, sendo esta uma grande vantagem, pois os adsorventes desenvolvidos se adaptam a uma ampla faixa de pH de águas contaminadas. Foi encontrado um tempo médio de 40 minutos para ocorrência do equilíbrio de adsorção, indicando que o processo sortivo é rápido e ocorre nos primeiros instantes. A adsorção dos íons ocorre em mono e multicamadas, em concordância com os bons ajustes observados para Langmuir e Freundlich. Em geral, os adsorventes apresentaram boa capacidade de reuso, exceto quando utilizados para adsorção de Cr(III), pois neste caso ocorre dificuldade de reuso dos adsorventes pela baixa taxa de dessorção deste metal, indicando possível quimissorção. Pelos resultados obtidos conclui-se que os adsorventes modificados de pinus, crambe e mandioca apresentam-se como excelentes, renováveis, de alta disponibilidade e baixo custo, sendo uma alternativa atraente para a indústria, mediante sua utilização em sistemas de tratamento avançados, para a remoção de metais como Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Palavras-chave: Modificações químicas, adsorvente modificado, remediação de metais, tratamento de água, processos adsorptivos.

SCHWANTES D. **Preparation of chemically modified plant biomasses and application in adsorption studies of Cd(II), Pb(II) and Cr (III).** Marechal Cândido Rondon, 2016. 196 p. Doctorate thesis (Agronomy Doctorate) – State University of the Western Parana.

GENERAL ABSTRACT

This research relates the development and use of modified adsorbents from agroindustrial residues. The following solid agroindustrial residues were obtained: pine bark (*Pinus elliottii*), solid residue from the manufacture of wood; Crambe cake (*Crambe abyssinica* Hochst), solid residue from oil extraction (biodiesel agroindustry); and cassava peels (*Manihot esculenta* Crantz), a byproduct of cassava industrialization. Biosorbents P. *in natura*, C. *in natura* and M. *in natura* (natural adsorbents or biosorbents) were produced from these agroindustrial residues, which had no or low market value, from which were produced the modified adsorbents, by washing the biomass with solutions of H₂O₂, H₂SO₄ and NaOH 0.1 mol L⁻¹, resulting the modified adsorbents of pinus P. H₂O₂, P. H₂SO₄ and P. NaOH; crambe C. H₂O₂, C. H₂SO₄ and C. NaOH, and cassava M. H₂O₂, M. H₂SO₄, M. NaOH. In the first step of the study of these adsorbents (*in natura* and modified) the adsorbent materials were characterized, namely: chemical composition of the adsorbents, pH_{PCZ}, infrared spectra (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG and DTG), BET and BJH isotherms (porosity and surface area). After the characterization of the adsorbent materials, adsorption studies were carried out for the evaluation of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) removal, which aimed to evaluate the performance of the materials on the influence of the pH of contaminant solution (ideal adsorption conditions), ie, the adsorption of metal ions as a function of increasing masses and the pH of the medium; the influence of adsorption time (adsorption kinetics), the influence of increasing concentrations of metal ions and isotherm linearization (adsorption equilibrium studies), the effect of temperature on the sorption process (adsorption studies) as well as the reuse of these adsorbent materials by acid elution (desorption studies). The scanning electron microscopes indicated changes in the adsorbents surface; the pH_{PZC} of the modified adsorbents was distinct from the biosorbents. In addition, changes were also observed in the bands of the functional groups in the infrared spectrum, with new functional groups observed, such data indicate that modifications occurred to the adsorbents as a function of the chemical treatment applied. The results showed that, in general, the modified adsorbents present higher adsorption capacity of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) metal ions than *in natura* materials. The modified adsorbents based on pinus, crambe and cassava did not show significant variation in relation to the studied pH range, which is a great advantage, because the adsorbents developed adapt to a wide pH range of contaminated water. An average time of 40 minutes was found for adsorption equilibrium, indicating that the sorption process is fast and occurs in the first few moments. The adsorption of the toxic ions occurs in mono and multilayer, in agreement with the good adjustments observed for Langmuir and Freundlich. In general, the adsorbents presented good reuse capacities, except when used for Cr(III) adsorption, because in this case it is difficult to reuse the adsorbents due to the low desorption rates of this metal, possibly due to chemisorption. Based on the results obtained, it can be concluded that the adsorbents of pinus, crambe and cassava present themselves as excellent, renewable, high availability and low cost, being an attractive alternative for the industry, through its use in advanced treatment systems, for the removal of metals such as Cd(II), Pb(II) and Cr(III).

Key-words: Chemical modifications, modified adsorbent, metal remediation, water treatment, adsorptive processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1. Distribuição da água na Terra.	18
Figura 2 Diagrama de equilíbrio químico para Cd.	21
Figura 3 Diagrama de equilíbrio químico para Chumbo	23
Figura 4. Diagrama de equilíbrio químico para Cromo.....	24
Figura 5: <i>Pinus elliottii</i>	30
Figura 6. Estrutura macroscópica do tronco de uma árvore sob um corte transversal.	33
Figura 7 .Planta de crame	34
Figura 8. Poda mecanizada para realização da colheita.	39
Figura 9. Arrancador de raízes - vista lateral do implemento e implemento em operação	40
Figura 10. Lavoura de mandioca antes e após arranquio..	40
Figura 11. Retirada das raízes das cepas de mandioca	40
Figura 12. Após decepadas, as raízes são colocadas em "Big-Bags" e posteriormente colocadas em carretas para transporte..	41
Figura 13. Descarga das raízes de mandioca na indústria.	41
Figura 14. Lavador-descascador semicilíndrico.....	42

CAPITULO 2. PROMOVENDO A SUSTENTABILIDADE NA CULTURA MADEIREIRA: TRANSFORMAÇÃO DA CASCA DE PINUS PARA REMOÇÃO DE METAIS

Figura 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes <i>in natura</i> e adsorventes modificados de cascas de pinus.	74
Figura 2. FT-IR para adsorventes a base de cascas de pinus <i>in natura</i> e modificados com H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH.	74
Figura 3. MEV dos adsorventes P. <i>in natura</i> (a), P. H_2O_2 (b), P. H_2SO_4 e P. NaOH.	75
Figura 5. Isotermas de BET (adsorção e dessorção) para os adsorventes P. H_2O_2 , P. H_2SO_4 e P. NaOH.....	77
Figura 6a. Superfícies de resposta para remoção de Cd(II) em função da massa adsorvente a base de pinus e pH da solução contaminante.	79
Figura 6b. Superfícies de resposta para remoção de Pb(II) em função da massa adsorvente a base de pinus e pH da solução contaminante	80

Figura 6c. Superfícies de resposta para remoção de Cr(III) em função da massa adsorvente a base de pinus e pH da solução contaminante. **81**

Figura 7. Efeito do tempo de contato entre adsorventes modificados e solução contaminante monoelementar de Cd(II), Pb(II) e Cr(III). **82**

CAPÍTULO 3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS COM H₂SO₄, H₂O₂ E NaOH EM TORTA DE CRAMBE VISANDO REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METAIS TÓXICOS

Figura 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes *in natura* e adsorventes modificados de torta de crambe. **114**

Figura 2. FT-IR para adsorventes C. *in natura* e C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH. **115**

Figura 3. MEV dos adsorventes C. *in natura* (a), C. H₂O₂ (b), C. H₂SO₄ e C. NaOH em 6000, 1600, 1600 e 1600 vezes, respectivamente **116**

Figura 4. Curvas de TG e DTG para os adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH. **117**

Figura 5. Isotermas de BET (adsorção e dessorção) para os adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH. **118**

Figura 6a. Superfícies de resposta para o efeito da massa adsorvente a base de crambe *in natura* e modificado *versus* pH da solução contaminante *versus* quantidade adsorvida de Cd(II) no equilíbrio. **120**

Figura 6b. Superfícies de resposta para o efeito da massa adsorvente a base de crambe *in natura* e modificado *versus* pH da solução contaminante *versus* quantidade adsorvida de Pb(II) no equilíbrio. **121**

Figura 6c. Superfícies de resposta para o efeito da massa adsorvente a base de crambe *in natura* e modificado *versus* pH da solução contaminante *versus* quantidade adsorvida de Cr(III) no equilíbrio. **122**

Figura 7. Efeito do tempo de contato entre os adsorventes e os íons Cd(II), Pb(II) e Cr(III). **123**

CAPÍTULO 4. ADSORVENTES MODIFICADOS A BASE DE CASCAS DE MANDIOCA NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM Cd(II), Pb(II) E Cr(III)

Figura 1. pH_{PCZ} dos adsorventes M. *in natura*, M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH. **157**

Figura 2. FT-IR para adsorventes a base de cascas de mandioca *in natura* e modificados. .. **158**

Figura 3. Microscopias eletrônicas de varredura para os adsorventes M. *in natura* (a), M. H₂O₂ (b), M. H₂SO₄ (c) e M. NaOH (d). **159**

Figura 4. Curvas de TG para os adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH. **160**

Figura 5. Isotermas de BET (adsorção e dessorção) para os adsorventes M. H ₂ O ₂ , M. H ₂ SO ₄ e M. NaOH.....	161
Figura 6a. Gráficos referente as superfícies de resposta obtidas na adsorção de Cd(II) por meio de materiais modificados a base de casca de mandioca em função da massa de adsorvente e do pH da solução.	163
Figura 6b. Gráficos referente as superfícies de resposta obtidas na adsorção de Pb(II) por meio de materiais modificados a base de casca de mandioca em função da massa de adsorvente e do pH da solução.	164
Figura 6c. Gráficos referente as superfícies de resposta obtidas na adsorção de Cr(III) por meio de materiais modificados a base de casca de mandioca em função da massa de adsorvente e do pH da solução.	165
Figura 7. Tempo de equilíbrio físico-químico entre os adsorventes modificados e soluções monoelementares de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).	166

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Equação 1. Quantidade adsorvida do íon no equilíbrio.....	45
Equação 2. Equação de pseudo-primeira ordem	46
Equação 3. Equação de pseudo-segunda ordem.....	46
Equação 4. Modelo de Elovich.....	46
Equação 5. Difusão intrapartícula	47
Equação 6. Langmuir	48
Equação 7. Favorabilidade da isoterma.....	48
Equação 8. Freundlich.....	48
Equação 9. Dubinin-Radushkevich	49
Equação 10. Parâmetros de Dubinin-Radushkevich	49
Equação 11. Estimativa da dessorção.....	49

CAPITULO 2. PROMOVENDO A SUSTENTABILIDADE NA CULTURA MADEIREIRA: TRANSFORMAÇÃO DA CASCA DE PINUS PARA REMOÇÃO DE METAIS

Equação 1. Quantidade adsorvida de íon no equilíbrio.....	68
Equação 2. Equação de pseudo-primeira ordem	69
Equação 3. Equação de pseudo-segunda ordem.....	69
Equação 4. Modelo de Elovich.....	70
Equação 5. Modelo de Difusão intrapartícula	70
Equação 6. Langmuir	71
Equação 7. Favorabilidade da isoterma.....	71
Equação 8. Freundlich.....	71
Equação 9. Dubinin-Radushkevich	71
Equação 10. Potencial de Polanyi	72
Equação 11. Energia média de sorção	72
Equações 12 e 13. Parâmetros termodinâmicos	72
Equação 14. Estimativa da dessorção.....	73

CAPÍTULO 3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS COM H_2SO_4 , H_2O_2 E $NaOH$ EM TORTA DE CRAMBE VISANDO REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METAIS TÓXICOS

Equação 1. Quantidade de íon adsorvida no equilíbrio	109
Equação 2. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	110
Equação 3. Modelo de pseudo-segunda ordem	111
Equação 4. Modelo de Elovich.....	111
Equação 5. Modelo de difusão intrapartícula	111
Equação 6. Modelo de Langmuir	112
Equação 7. Favorabilidade da isoterma.....	112
Equação 8. Modelo de Freundlich.....	112
Equação 9. Modelo de Dubinin-Radushkevich	112
Equações 10 e 11. Potencial de Polanyi e energia média de sorção.....	112
Equações 12 e 13. Parâmetros termodinâmicos	113
Equação 14. Dessorção.....	113

CAPÍTULO 4. ADSORVENTES MODIFICADOS A BASE DE CASCAS DE MANDIOCA NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM $Cd(II)$, $Pb(II)$ E $Cr(III)$

Equação 1. Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	152
Equação 2. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	153
Equação 3. Modelo de pseudo-segunda ordem	153
Equação 4. Modelo de Elovich.....	154
Equação 5. Modelo de difusão intrapartícula	154
Equação 6. Langmuir.....	154
Equação 7. Favorabilidade da isoterma.....	155
Equação 8. Freundlich	155
Equação 9. Dubinin-Radushkevich	155
Equações 10 e 11. Potencial de Polanyi e energia média de sorção.....	155
Equações 12 e 13. Parâmetros termodinâmicos	156
Equação 14. Dessorção.....	156

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1. Modificações químicas realizadas a materiais biossorbentes citados pela bibliografia	29
Tabela 2. Produção brasileira de mandioca	38
Tabela 3. Valores médios de diversas determinações realizadas na casca e casca + entrecasca de raízes de mandioca.....	43
Tabela 4. Matriz do planejamento DCCR	44

CAPITULO 2. PROMOVENDO A SUSTENTABILIDADE NA CULTURA MADEIREIRA: TRANSFORMAÇÃO DA CASCA DE PINUS PARA REMOÇÃO DE METAIS

Tabela 1. Matriz do planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central.....	68
Tabela 2. Teores médios dos elementos químicos dos adsorventes <i>in natura</i> e modificados..	73
Tabela 3. Porosidade dos adsorventes de casca de pinus modificados.	78
Tabela 4. Matriz de planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central e valores médios da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para adsorventes <i>in natura</i> e modificados quimicamente com soluções de H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ e NaOH	78
Tabela 5. Análise de Variância do modelo previsto para influência das massas de pinus e pH da solução na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para os adsorventes <i>in natura</i> e modificados com H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ e NaOH.....	78
Tabela 6. Equações de regressão lineares múltiplas oriundas das superfícies de resposta para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes a base de cascas de pinus modificada quimicamente e <i>in natura</i>	82
Tabela 7. Parâmetros cinéticos para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes P. H ₂ O ₂ , P. H ₂ SO ₄ e P. NaOH	83
Tabela 8. Resultados referentes a cinética de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula	83
Tabela 9. Parâmetros referentes aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais modificados de pinus	84
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes modificados a base de cascas de pinus na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)	85

CAPÍTULO 3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS COM H₂SO₄, H₂O₂ E NaOH EM TORTA DE CRAMBE VISANDO REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METAIS TÓXICOS

Tabela 1. Matriz do planejamento DCCR	109
Tabela 2. Teores médios dos elementos químicos dos adsorventes <i>in natura</i> e modificados com NaOH, H ₂ SO ₄ e H ₂ O ₂ 0,1 mol L ⁻¹	114
Tabela 3. Porosidade dos adsorventes de torta de crambe modificados.....	119
Tabela 4. Matriz de planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central e valores médios da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para adsorventes <i>in natura</i> e modificados quimicamente com soluções de H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ e NaOH	119
Tabela 5. Resumo da análise de variância do modelo previsto para influência das massas de crambe e pH da solução na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para os adsorventes <i>in natura</i> e modificados com H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ e NaOH	119
Tabela 6. Regressões lineares múltiplas obtidas a partir das superfícies de resposta para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes a base de torta de crambe modificada quimicamente e <i>in natura</i>	123
Tabela 7. Parâmetros cinéticos referentes aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes C. H ₂ O ₂ , C. H ₂ SO ₄ e C. NaOH.....	124
Tabela 8. Resultados referentes a cinética de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula	124
Tabela 9. Parâmetros referentes aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais modificados de torta de crambe.....	125
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes modificados a base de torta de crambe na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)	126

CAPÍTULO 4. ADSORVENTES MODIFICADOS A BASE DE CASCAS DE MANDIOCA NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM Cd(II), Pb(II) E Cr(III)

Tabela 1. Matriz do planejamento DCCR	152
Tabela 2. Valores médios das concentrações dos elementos nos adsorventes estudados	157
Tabela 3. Porosidade dos adsorventes de casca de mandioca modificados.....	162

Tabela 4. Matriz de planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central e valores médios da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para adsorventes <i>in natura</i> e modificados	162
Tabela 5. Quadrados médios e resumo da análise de variância referente ao modelo previsto para influência das massas de mandioca e pH da solução na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para os adsorventes <i>in natura</i> e modificados	162
Tabela 5. Equações matemáticas lineares múltiplas obtidas a partir das superfícies de resposta para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes a base de cascas de mandioca modificada quimicamente e <i>in natura</i>	166
Tabela 7. Parâmetros cinéticos referentes aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, obtidos pelo uso dos adsorventes M. H ₂ O ₂ , M. H ₂ SO ₄ e M. NaOH na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas.....	167
Tabela 8. Parâmetros cinéticos inerentes ao modelo de difusão intrapartícula para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) por meio dos adsorventes M. H ₂ O ₂ , M. H ₂ SO ₄ e M. NaOH..	167
Tabela 9. Parâmetros referentes aos modelos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais M. H ₂ O ₂ , M. H ₂ SO ₄ e M. NaOH	169
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes modificados a base de cascas de mandioca na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)	170

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	16
1. INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1 Poluição hídrica.....	18
2.1.1 Metais	19
2.1.2 Cadmio (Cd)	20
2.1.3 Chumbo (Pb)	22
2.1.4 Cromo (Cr)	23
2.2 Tratamento convencional de águas contaminadas por metais	24
2.2.1 Adsorção como tratamento de águas	25
2.2.2 Uso de resíduos sólidos da agricultura como adsorventes naturais	26
2.2.3 Uso de adsorventes modificados na remoção de metais de águas	27
2.3 Cultura do pinus e seus resíduos sólidos	30
2.4 Cultura do crambe e seus resíduos sólidos	34
2.5 Cultura da mandioca e seus resíduos sólidos.....	36
2.6 Estudos de adsorção: condições ideais de massa adsorvente e pH da solução, cinética, equilíbrio, termodinâmica de adsorção e reuso de adsorventes	44
2.6.1 Condições ideais para adsorção	44
2.6.2 Cinética de adsorção	45
2.6.3 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	45
2.6.4 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	46
2.6.5 Modelo cinético de Elovich.....	46
2.6.6 Modelo cinético de difusão intrapartícula	47
2.6.7 Isotermas de adsorção	47
2.6.8 Modelo matemático de Langmuir	48
2.6.9 Modelo matemático de Freundlich.....	48
2.6.10 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	48
2.6.11 Dessorção	49
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

CAPÍTULO 2. PROMOVENDO A SUSTENTABILIDADE NA CULTURA MADEIREIRA: TRANSFORMAÇÃO DA CASCA DE PINUS PARA REMOÇÃO DE METAIS	60
RESUMO.....	60
ABSTRACT	61
1 INTRODUÇÃO	62
2 MATERIAL E MÉTODOS	64
2.1 Preparo e obtenção dos adsorventes modificados	64
2.2 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	65
2.3 Estudos envolvendo a massa adsorvente e o pH do meio	67
2.4 Estudos de cinética de adsorção	69
2.5 Estudos de equilíbrio de adsorção	70
2.6 Efeito da temperatura no processo adsorativo (termodinâmica)	72
2.7 Dessorção/Eluição em meio ácido	73
3 RESULTADOS	73
3.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	73
3.2 Estudos envolvendo a massa adsorvente e pH do meio	78
3.3 Estudos de cinética de adsorção	82
3.4 Estudos de equilíbrio.....	84
3.5 Estudos de termodinâmica	84
4 DISCUSSÃO	85
4.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	85
4.2 Estudos envolvendo massa adsorvente e pH do meio	90
4.3 Estudos de cinética de adsorção	90
4.4 Estudos de equilíbrio de adsorção	91
4.5 Estudos de termodinâmica de adsorção	94
5 CONCLUSÃO.....	94
6 AGRADECIMENTOS	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS	96

CAPÍTULO 3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS COM H₂SO₄, H₂O₂ E NaOH EM TORTA DE CRAMBE VISANDO REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METAIS TÓXICOS.....	102
RESUMO.....	102
ABSTRACT	103
1 INTRODUÇÃO	104
2 MATERIAL E MÉTODOS	106
2.1 Preparo e obtenção dos adsorventes modificados	106
2.2 Caracterização dos adsorventes estudados	107
2.3 Estudos da massa adsorvente e pH da solução no processo adsorativo	108
2.4 Efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção..	110
2.5 Estudos da concentração inicial do adsorvato no processo adsorativo	111
2.6 Efeito da temperatura no processo adsorativo (termodinâmica)	113
2.7 Dessorção/Eluição em meio ácido	113
3 RESULTADOS	114
3.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	114
3.2 Estudos envolvendo massa adsorvente e pH do meio	119
3.3 Estudos de cinética de adsorção.....	123
3.4 Estudos de equilíbrio.....	125
3.5 Estudos de termodinâmica	126
4 DISCUSSÃO	127
4.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	127
4.2 Estudos envolvendo massa adsorvente e pH do meio	133
4.3 Estudos de cinética de adsorção.....	133
4.4 Estudos de equilíbrio.....	136
4.5 Estudos de termodinâmica	137
4.6 Possibilidade de reuso do adsorvente	138
5 CONCLUSÃO.....	139
6 AGRADECIMENTOS	139
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS	140

CAPÍTULO 4. ADSORVENTES MODIFICADOS A BASE DE CASCAS DE MANDIOCA NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM Cd(II), Pb(II) E Cr(III)	145
RESUMO:	145
ABSTRACT	146
1 INTRODUÇÃO	147
2 MATERIAL E MÉTODOS	149
2.1 Obtenção da matéria prima e preparo dos adsorventes modificados	149
2.2 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	150
2.3 Estudos preliminares envolvendo pH do meio e a quantidade adsorvente.....	151
2.4 Estudos envolvendo a cinética de adsorção	153
2.5 Estudos das isotermas de adsorção.....	154
2.6 Efeito da temperatura ao processo de adsorção	155
2.7 Dessorção/Eluição em meio ácido	156
3 RESULTADOS	157
3.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	157
3.2 Estudos preliminares envolvendo pH do meio e a massa adsorvente	162
3.3 Estudos envolvendo a cinética de adsorção	166
3.4 Estudos das isotermas de adsorção.....	168
3.5 Efeito da temperatura ao processo de adsorção	170
4 DISCUSSÃO	171
4.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente	171
4.2 Estudos preliminares envolvendo pH do meio e a quantidade adsorvente.....	176
4.3 Estudos envolvendo a cinética de adsorção	176
4.4 Estudos das isotermas de adsorção.....	178
4.5 Efeito da temperatura ao processo de adsorção	180
4.6 Possibilidade de reuso do adsorvente	181
5 CONCLUSÃO	181
6 AGRADECIMENTOS	182
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183
CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO GERAL	189

CAPÍTULO 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente está exposto a diversas formas de contaminação, dentre as quais, a contaminação com metais tóxicos traz maior preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle da poluição hídrica, em função dos inúmeros problemas que estes elementos causam (AHMARUZZAMAN, 2011).

Entre os principais problemas relacionados aos metais estão os comprovados efeitos tóxicos que estes causam aos seres humanos, animais e meio ambiente (LI e BAI, 2005), sendo que as principais fontes destes metais são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e de atividades agropecuárias (SCHWANTES et al., 2016).

A preocupação com os metais tóxicos é oriunda da bioacumulação destes pela flora e fauna aquática que acaba atingindo o homem, produzindo efeitos sub-letais e letais, decorrentes de disfunções metabólicas (GONÇALVES Jr. et al. 2014).

Várias técnicas são utilizadas visando à redução dos efluentes industriais e, apesar de parecerem tecnicamente fáceis, nem sempre são de baixo custo. Dentre os métodos convencionais mais utilizados para o tratamento de efluentes pode-se citar: precipitação química, oxidação ou redução, filtração, coagulação, tratamento eletroquímico ou por processos de separação com membranas. Alguns destes apresentam-se restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (MALIK et al., 2016).

Para Gonçalves Jr. et al. (2009) e Gonçalves Jr. et al. (2012), em detrimento aos tratamentos de águas convencionais, o uso de biomassas como adsorventes apresenta diversas vantagens, devido a sua alta capacidade de acumular contaminantes em superfície, suportar vários ciclos de sorção e dessorção e, além disso, por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, são considerados materiais de baixo custo.

Além disto, tais biomassas, depois de tratadas quimicamente podem apresentar elevação na capacidade de adsorção, característica importante na busca por materiais adsorventes alternativos e sustentáveis utilizados na adsorção e remoção de metais pesados de corpos hídricos contaminados (HOKKANEN et al., 2016).

O uso de adsorventes modificados para processos de purificação de água pode apresentar diversas vantagens, tais como o baixo custo da matéria prima, o baixo custo do processo de modificação química, a alta disponibilidade da matéria prima, remoção de grandes quantidades de contaminantes em fase líquida, conferindo a tal processo características muito favoráveis para seu uso em larga escala (MALIK et al., 2016).

Diversos relatos na bibliografia demonstram o uso de agentes modificantes para lavagem dos materiais *in natura*, no processo de formação de adsorventes modificados, tais como anidrido succínico em celulose (GURGEL et al., 2008), trietilonamina em material celulósico (GURGEL et al., 2009), ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio, ácido cítrico, ácido oxálico e outros em bagaço de celulose (VELAZQUEZ-JIMENEZ et al., 2013), ácido cítrico em celulose oriunda da polpa de madeira da indústria de papel (LOW et al., 2004), ácido sulfúrico em material celulósico de algodão (PANGENI et al., 2012), entre muitos outros.

Neste contexto, três culturas agrícolas se destacam no cenário brasileiro, o crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) que é empregado na produção de óleo para biodiesel, o pinus (*Pinus elliottii*) muito usado para produção de madeira para movelaria e outras diversas finalidades, e a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), tipicamente brasileira, empregada na alimentação nacional, seus derivados, além de alimentícios são utilizados por diversos segmentos da indústria (derivados do amido de mandioca).

Estas três cadeias agroindustriais são bem expressivas em todo o território brasileiro, além do que, todas tem um ponto em comum, seu processamento gera grandes quantidades de resíduos sólidos que apresentam pouco ou nenhum valor agregado, a citar: a torta de crambe, as cascas de pinus e as cascas de mandioca, todos estes bastante ricos em materiais celulósicos e lignocelulósicos.

Neste sentido, o uso de resíduos da agroindústria do pinus, crambe e marndioca podem ser utilizados não apenas como adsorventes naturais, mas suas capacidades adsortivas podem ser aumentadas em função da aplicação de modificações químicas.

Desta maneira, esta obra tem por objetivo o estudo de diferentes resíduos agroindustriais e a avaliação de sua viabilidade como matéria-prima para geração de adsorventes modificados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Poluição hídrica

A água é o constituinte orgânico mais abundante na matéria viva: no homem, mais de 60% do seu peso são constituídos por água, e em certos animais aquáticos esta porcentagem sobe para 98%. A água é fundamental para a manutenção da vida, razão pela qual é importante saber como ela se distribui no nosso planeta, e como ela circula de um meio para o outro (VON SPERLING, 1996).

Da água disponível, apenas 0,8% pode ser utilizada mais facilmente para o abastecimento público (Figura 1). Desta pequena fração de 0,8%, apenas 3% apresentam-se na forma de água superficial, de extração mais fácil, enquanto que os outros 97% correspondem a águas subterrâneas. Estes valores ressaltam a grande importância de se preservarem os recursos hídricos na Terra, e de se evitar a contaminação da pequena fração mais facilmente disponível (LIBÂNIO, 2005).

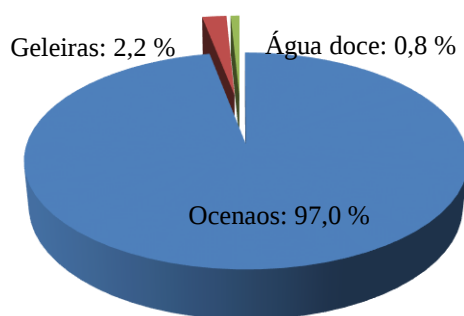


Figura 1. Distribuição da água na Terra.

Tão ou mais importante que a quantidade de água disponível no mundo apresenta-se, também, a questão da qualidade dessa água disponível. Esta questão teve origem na Revolução Industrial, e intensificou-se com a explosão populacional (OROZCO et al. 2005).

A qualidade da água ao redor de nosso planeta tem se deteriorado de forma crescente, especialmente nos últimos cinquenta anos, principalmente nas regiões que abrigam polos industriais e grande densidade populacional. Problemas relacionados com a contaminação da água multiplicaram-se principalmente após a Segunda Guerra

Mundial, a medida que foram verificados aumentos significativos nos processos de urbanização e industrialização (LIBÂNIO, 2005).

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

A indústria contamina a água por meio do despejo nos rios e lagos de desinfetantes, detergentes, solventes, íons metálicos pesados, resíduos radioativos e derivados de petróleo, agrotóxicos e outros compostos (ODUM, 1998). Entre todos estes compostos poluentes em águas, este trabalho irá tratar de alguns íons metálicos (Cd, Pb e Cr).

2.1.1 Metais

Alguns metais são elementos fortemente poluidores e apresentam diversos efeitos nocivos aos ecossistemas causando alterações físico-químicas na água, o que provoca a queda de sua qualidade e a mortandade de flora e fauna, prejudicando consequentemente, a saúde do homem.

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

Alguns metais são utilizados no metabolismo biológico e desta forma podem ser considerados essenciais como é o caso de Cu, Zn, Ni e Cr^{3+} , sendo que em concentrações mais elevadas podem tornar-se tóxicos. Já o Pb e Cd são considerados tóxicos mesmo em baixas concentrações (GONÇALVES Jr. et al., 2009).

Entre os diversos metais pesados, serão descritos a seguir algumas características inerentes ao seu alto emprego pela indústria e seu alto potencial poluidor.

2.1.2 Cádmiio (Cd)

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

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

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

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

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

Em 1991, a produção mundial era 21.000t, em 2004 se reduziu a 16.000t e, com a entrada na China e Índia no cenário mundial, a produção mundial se mantém equilibrada na ordem de 20.000 t, produzindo principalmente baterias de Ni-Cd (VULCAN, 2016).

Para se remover o Cd do meio ambiente, a fim de se evitar a intoxicação por este metal, muitas técnicas de remediação têm sido utilizadas. Para se garantir uma maior eficiência na retirada do Cd, algumas características deste metal devem ser levadas em consideração, como a mobilidade do mesmo no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas principalmente pelo pH, que influencia muito o estado de oxidação de tal elemento metálico, bem como a formação de complexos insolúveis (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2011).

A solubilidade do Cd em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 2.

$$[Cd^{2+}]_{TOT} = 10^{-10} M$$

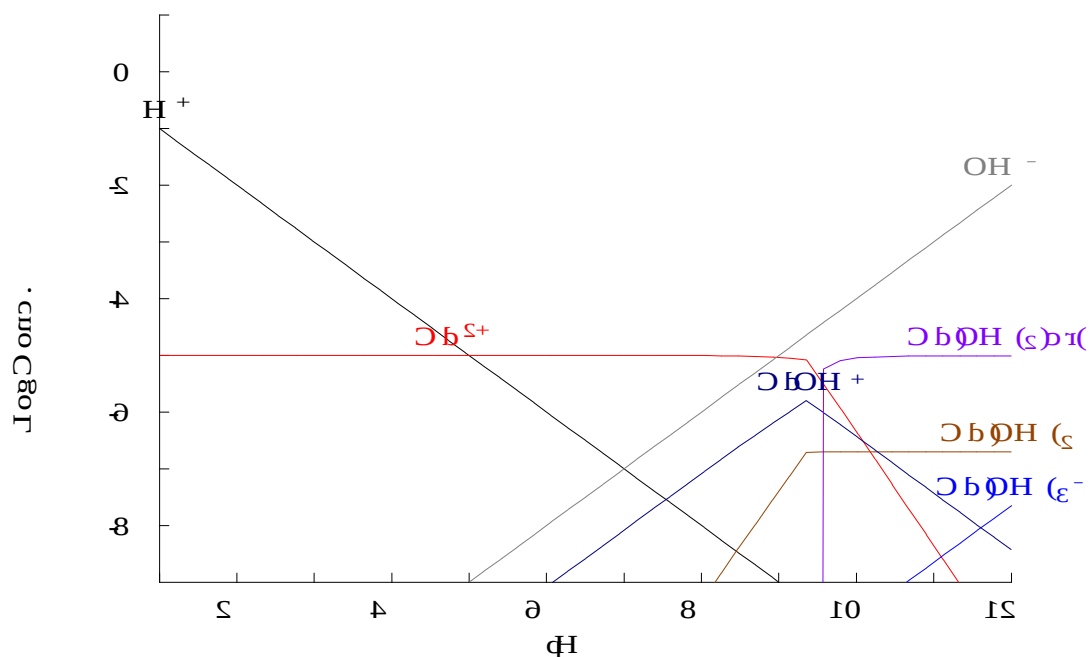


Figura 2. Diagrama de equilíbrio químico para Cd. Software Hydra/Medusa.

Observa-se na Figura 2, que para faixas de pH superiores a 9,00 ocorre predominância de complexos de Cd, tais como $CdOH^+$, $Cd(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ e $Cd(OH)_3^-$, enquanto que para faixas de pH abaixo deste valor ocorre predominância do cátion Cd^{2+} .

2.1.3 Chumbo (Pb)

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

O Pb é o metal tóxico presente em maior quantidade na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg kg⁻¹ (PAOLIELLO e CHASIN, 2001), sendo assim, está entre os metais mais utilizados mundialmente, na escala de: Fe > Al > Cu > Zn > Pb (ILZSG, 2016).

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

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

As intoxicações por chumbo podem causar inicialmente falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal estar, dor de cabeça e cólicas abdominais fortes. Entretanto, na infância, muitas vezes os sintomas ligados à deposição de chumbo no cérebro são predominantes. Na sua forma inorgânica Pb²⁺ é um inibidor de enzimas e também afeta o sistema nervoso (DE CAPITANI, 2009).

O pH é um dos fatores que afeta mais diretamente a disponibilidade do Pb para o meio onde este se encontra, seja o solo, a água ou algum organismo vivo. A solubilidade do Pb, em relação ao pH, pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 3.

$$[Pb^{2+}]_{TOT} = 10^{-6} M$$

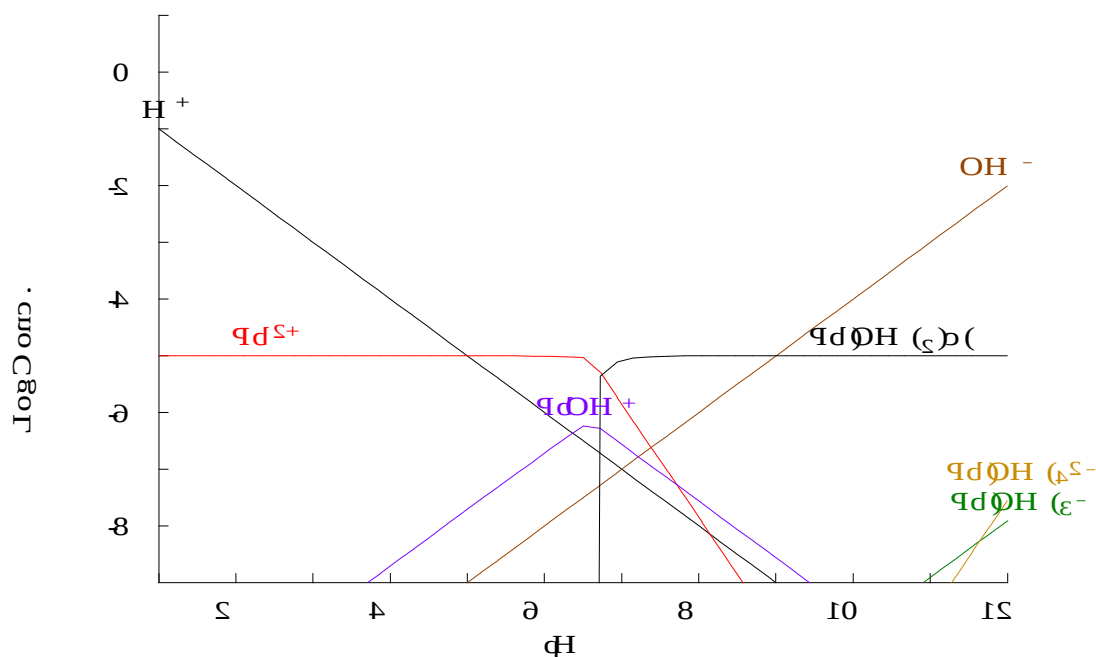


Figura 3. Diagrama de equilíbrio químico para Chumbo. Software Hydra/Medusa.

Pode-se observar que para faixas de pH superiores a 6,00 outras formas complexas de Pb tornam-se predominantes, tais como $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_4^{2-}$, $Pb(OH)_3^-$ e $Pb(OH)_2$.

2.1.4 Cromo (Cr)

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

Os íons de Cr são encontrados em diferentes estados de oxidação, porém, a forma trivalente (Cr^{3+}) é a mais comum, enquanto que a forma hexavalente (CrO_4^- e $Cr_2O_7^{2-}$) depende de condições mais específicas de pH e potencial redox (WHO, 1988).

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

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

Um dos fatores que mais afeta o estado de oxidação do Cr e sua disponibilidade no meio é o pH, como pode ser observado na Figura 4.

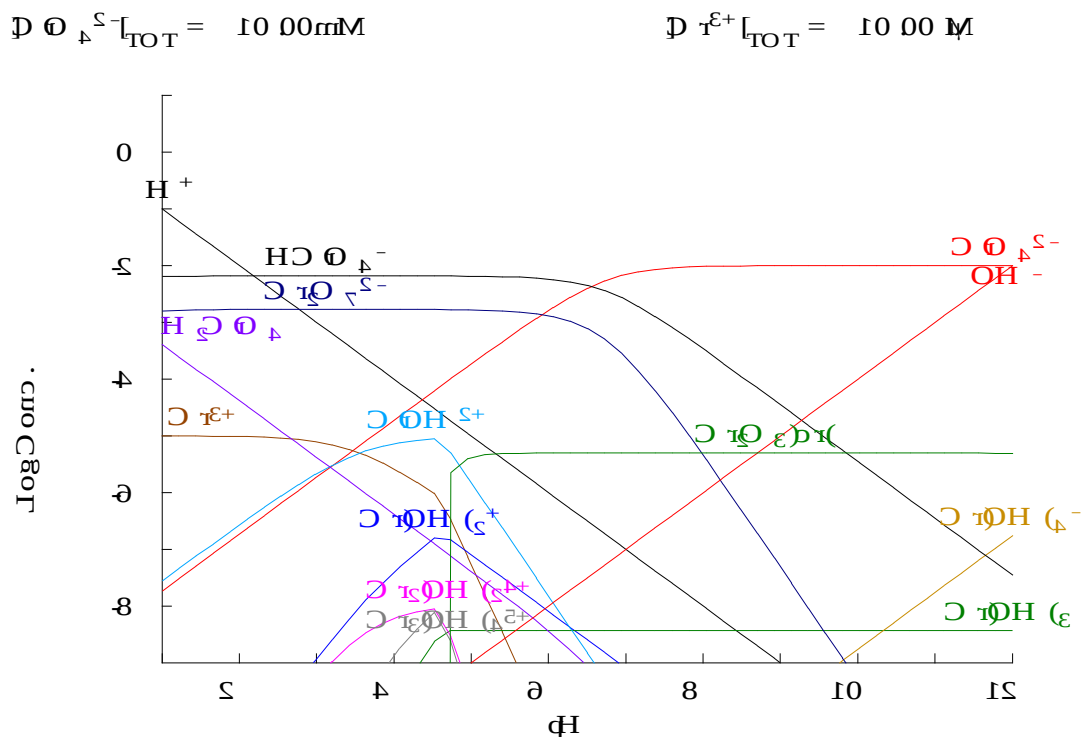


Figura 4. Diagrama de equilíbrio químico para Cromo. Software Hydra/Medusa.

Observa-se que em pH ácido predominam formas solúveis como Cr^{3+} e hidróxidos tais como $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ e $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, CrOH^{2+} enquanto que em faixas mais alcalinas predominam óxidos, tais como Cr_2O_3 , insolúveis ou pouco solúveis.

2.2 Tratamento convencional de águas contaminadas por metais

De maneira geral, existem hoje diversos tipos de tratamentos tidos como convencionais no tratamento de águas (físicos, químicos e biológicos), entre os quais pode-se aqui enumerar: centrifugação, destilação, filtração, floculação, sedimentação, ultrafiltração, eletrodialise, osmose reversa, arraste a ar, extração líquido-líquido, catálise, hidrólise, neutralização, oxidação, redução, precipitação, fotólise, ozonólise, lodos

ativados, lagoas aeradas, tratamentos enzimáticos, digestão anaeróbia, entre outros (GAMA, 2012).

Todos estes tratamentos citados anteriormente apresentam vantagens e desvantagens, porém, de uma maneira geral, podemos salientar que a grande maioria destes tratamentos convencionais nem sempre são eficazes na remoção de pequenas concentrações destes metais sem elevação demasiada dos custos de tratamento.

Cabe salientar, que nas últimas décadas, com o aprimoramento de técnicas analíticas que permitiram a detecção e a quantificação de substâncias em baixíssimas concentrações, houve um aumento de substâncias identificadas em águas, bem como a descoberta de diversos micropoluentes em ambientes aquáticos. Esses micropoluentes, chamados de poluentes emergentes, estão presentes em teores da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (WELLS et al., 2009), tais como agrotóxicos, fármacos e outros.

Como mencionado, uma das grandes desvantagens diz respeito a remoção de pequenas concentrações de metais no meio, pois estes mesmo em concentrações baixíssimas causam problemas graves ao meio ambiente e ao homem.

2.2.1 Adsorção como tratamento de águas

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

A adsorção física ocorre, quando as moléculas de uma substância (adsorvato) são retidas do meio fluido e passam para a superfície de um sólido (adsorvente), devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta calor de adsorção relativamente baixo, em relação à quimissorção, possuindo caráter reversível.

A fisissorção, ou formação de complexos de esfera externa como também é conhecida, 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, quimissorção ou formação de complexos de esfera interna, ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido, por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (MELO, 2009).

2.2.2 Uso de resíduos sólidos da agricultura como adsorventes naturais

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

Um material adsorvente amplamente utilizado é o carvão ativado, que é bastante eficiente no tratamento de águas, visto que apresenta boa capacidade de retenção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas fases líquidas ou gasosas (MONTANHER, 2009). Este material possui como principais características a grande área superficial, alta porosidade e reatividade de superfície (BABEL e KURNIWAN et al., 2003), e é obtido mediante a queima controlada com baixo teor de oxigênio de certas madeiras e outros resíduos orgânicos, a uma temperatura de 800 a 1000 °C, tomando-se o cuidado de evitar que ocorra a queima total do material, de forma a manter sua porosidade.

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

O método de remoção de íons metálicos de águas, envolvendo o uso de materiais adsorventes naturais, pode ser uma opção bastante interessante, principalmente por serem encontrados em grandes quantidades e não se tratarem de produtos onerosos (KUMAR et al., 2000).

Além disso, tal processo apresenta outras vantagens como o baixo custo, visto que na maioria das vezes o material não necessita de um tratamento prévio, possui alta eficiência e a possibilidade de recuperação do íon metálico adsorvido (REDDY et al., 2010).

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

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

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

2.2.3 Uso de adsorventes modificados na remoção de metais de águas

Apesar das inúmeras vantagens do uso de bioadsorventes alternativos na remoção de poluentes de água, estes, em muitos casos, apresentam baixa capacidade de adsorção, elevação na concentração de carbono orgânico da água efluente, assim como elevação da

DBO (demanda biológica de oxigênio) e solubilização de inúmeros compostos orgânicos ao efluente após a adsorção (GABALLAH et al., 1998).

Entretanto, a literatura relata o uso de adsorventes modificados quimicamente e seu emprego na remoção de metais, agrotóxicos e outros poluentes de meios líquidos, tais como: serragem de carvalho modificado com HCl (ARGUN e DURSUN, 2006), cascas de arroz modificada com NaOH e NaHCO₃ na remoção de Cd(II) (KUMAR e BANDYOPADHYAY, 2006), serragem de madeira de cedro modificada com NaOH para remoção de Cd(II) (MEMON et al., 2007), fibras de juta modificadas com H₂O₂ na remoção de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) (SHUKLA e PAI, 2005), cascas de trigo tratadas com H₂SO₄ na remoção de Cu(II) (OZER et al., 2004), madeira modificada com ácido cítrico na remoção de Cu(II) e Pb(II) (LOW et al., 2004), cinzas de bagaço modificadas com H₂O₂ na remoção de Pb(II) (GUPTA e ALI, 2004), resíduos de cenoura modificadas com HCl na remoção de Cr(III), Cu(II) e Zn(II) (NASERNEJAD et al., 2005) e muitos outros.

Tais modificações químicas supracitadas, têm como objetivos a eliminação da coloração, turbidez e outras características desfavoráveis da água tratada (após adsorção), bem como elevação da capacidade adsorviva de metais e demais poluentes (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Segundo Kumar e Bandyopadhyay (2006), o pré-tratamento de cascas de arroz pode remover lignina, hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade e área superficial do adsorvente. Os mesmos autores ainda mencionam que cascas de arroz modificadas ou tratadas com NaOH exibiram maior capacidade de adsorção para íons metálicos do que cascas testadas em seu estado *in natura*.

Já Tarley et al. (2004), constatou que a adsorção de Cd quase dobrou quando a casca de arroz foi tratada com NaOH.

Em contrapartida, quando utilizamos tratamentos ácidos à biomassa vegetal, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou nítrico, todos em sua forma diluída, a hidrólise da celulose é acelerada, ocasionando em maior capacidade de adsorção dos adsorventes resultantes (INGOLE e PATIL, 2013).

Como demonstra a Tabela 1, diversos autores vem relatando modificações químicas em biomassas vegetais para geração de adsorventes modificados, os quais na maioria das vezes apresentam maior capacidade de adsorção ou, ainda, incremento em outras características favoráveis ao processo de adsorção.

Tabela 1. Modificações químicas realizadas a materiais biossorventes citados na literatura

Biomassa	Agente modificante	Poluente adsorvido	Autores
Bagaço de cana-de-açúcar	Tetraetilenopentamina	Eosina Y	Jiang et al. (2012)
Serragem de carvalho	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH, KOH, Acetona, Etanol, Clorofórmio, H ₂ O ₂ , Tetraetienoglicol, Etilenoglicol, Éter dimetilico, Polimerização, Reação fenton	Cd e Pb	Argun e Dursun 2006
Cascas de arroz	NaOH, NaHCO ₃	Cd	Kumar e Bandyopadhyay (2006)
Serragem de cedro	NaOH	Cd	Memon et al. (2007)
Fibras de juta	H ₂ O ₂	Cu	Shukla e Pai (2005)
Cascas de trigo	H ₂ SO ₄	Cu	Ozer et al. (2004)
Madeira	Ácido cítrico	Cu e Pb	Low et al. (2004)
Cascas de banana	H ₂ SO ₄	Pb	Noeline et al. (2005)
Cinzas de bagaço	H ₂ O ₂	Pb	Gupta e Ali (2004)
Resíduos de cenoura	HCl	Cr, Cu e Zn	Nasernejad et al. (2005)
Cascas de trigo	Radiação micro-ondas	Cd	Farooq et al. (2011)

Cabe, salientar ainda que a literatura é escassa de estudos que relatem o uso de resíduos agroindustriais das espécies vegetais pinus, crame e mandioca, como adsorventes modificados. Desta forma, nos próximos itens serão descritas algumas características acerca destas espécies vegetais, bem como alguns dados relativos a sua produção e industrialização.

2.3 Cultura do pinus e seus resíduos sólidos

Das espécies de pinus plantadas no Brasil, destaca-se *Pinus elliottii*, por apresentar viabilidade na produção de resinas, madeira serrada em geral, madeira roliça (postes e moirões), polpa e papel, além de painéis laminados e particulados (CADEMARTORI et al., 2012). A região ecológica ideal para o seu desenvolvimento coincide, em grande parte, com a de *Pinus taeda*.

Porém, por ser de ambiente com características mais próximas ao tropical, ele perde em crescimento para esta outra espécie nas regiões mais frias do planalto sulino. Por outro lado, ele pode ser plantado com grande sucesso em ambientes característicos de Cerrado das Regiões Sul e Sudeste, bem como na planície costeira (SHIMIZU, 2004).

Embora o *Pinus elliottii* (Figura 5) seja amplamente utilizado na fabricação de celulose e papel nos Estados Unidos, o mesmo não ocorre no Brasil. Isso se deve ao custo no processo industrial, em virtude do alto teor de resina na madeira (SHIMIZU, 2004). No Brasil, o *Pinus elliottii* var. *elliottii* é uma das espécies mais plantadas nas Regiões Sul e Sudeste, porém, em menor escala do que *Pinus taeda*, visto que sua madeira não é utilizada pelas indústrias de celulose e papel mas, sim, na produção de madeira para processamento mecânico e na extração de resina.



Figura 5. *Pinus elliottii*.

Em comparação com o *Pinus taeda*, o *Pinus elliottii* apresenta características marcantes como: a exsudação de resina mais abundante pelos cortes e ferimentos na

madeira, ramos e acículas de *Pinus elliottii*, acículas mais densas, longas e de coloração mais escura e cones com pedúnculo e escama sem espinho (EMBRAPA, 2011).

O *Pinus elliottii* var. *elliottii* é a variedade predominante que se estende desde a o planície costeira do sul da Carolina do Sul (33° 30' N) até a região central da Flórida e, para leste, até a Louisiana. O clima predominante na sua região de ocorrência natural caracteriza-se pelos verões chuvosos, com precipitação média anual em torno de 1.270 mm e temperatura o o média anual de 17 °C, ocorrendo, esporadicamente, temperaturas extremas de -18 °C até 41 °C.

No Brasil, esta variedade requer clima fresco com inverno frio e disponibilidade de umidade constante durante o ano; a variedade densa ocorre em área com temperaturas mais elevadas, restritas ao extremo sul da Flórida, onde ocorrem chuvas estacionais, predominantemente no verão, com pequeno déficit hídrico no inverno e primavera (EMBRAPA, 2016).

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

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

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

Como qualquer atividade que cubra uma extensa área e apresente diferentes setores de beneficiamento da matéria-prima, a agroindústria madeireira traz consigo diversos impactos ambientais (GUIMARÃES et al., 2009). Assim, uma boa parte das árvores colhidas do gênero *Pinus* costuma não ser aproveitada. Isso acontece com a sua casca,

que muitas vezes permanece como cobertura de solo da área florestal junto com as acículas, ramos e galhos finos. Isso tem vantagens ambientais para o solo. Entretanto, outras vezes a casca é recolhida da floresta junto com as toras tende a se acumular como resíduos de industrialização (FOELKEL, 2008).

Os resíduos gerados a partir do processamento da madeira nos setores agroflorestais, tais como a casca das árvores de pinus, geralmente apresentam alto teor de matéria orgânica e podem conter compostos prejudiciais ao ambiente, como compostos fenólicos, necessitando de medidas adequadas para a sua disposição (MAEDA et al., 2007).

Muitas empresas do Brasil e do mundo deixam seus resíduos lenhosos em grandes depósitos/aterros, ou queimam as sobras de madeira. Ambas as medidas podem trazer prejuízos ao meio ambiente. Restos de madeira em aterros irregulares e se decompondo em elevadas quantidades liberam na solução do solo substâncias orgânicas problemáticas que, em altas concentrações, poluem e interferem negativamente no desenvolvimento de organismos vivos nas proximidades. Isso pode ter consequências drásticas, caso atinjam córregos, rios e o lençol freático. Já a queima em céu aberto de resíduos da madeira também polui o ar, pela liberação de CO₂ e material particulado na atmosfera, contribuindo com o aumento do efeito estufa e, conseqüentemente, com o aquecimento global (BUDZIAK et al., 2004).

Segundo os mesmos autores, há uma crescente demanda por produtos de origem madeireira no mercado nacional, o que também pode aumentar a geração de seus resíduos. Em 2015, no Estado do Paraná, produziram-se 20,8 milhões de metros cúbicos de madeira endêmica de reflorestamentos, e cerca de 50 milhões de metros cúbicos de madeira de pinus no Brasil (IBÁ 2015), gerando uma quantidade enorme de cascas de pinus oriunda do processamento destes materiais.

Ainda segundo o IBÁ (2015), de toda atividade madeireira brasileira (diversas espécies arbóreas, entre elas o pinus) são produzidas anualmente 33,5 milhões de toneladas de cascas, as quais são principalmente dispostas no campo, para proteção do solo, ou seja, sem qualquer geração de valor agregado a este resíduo.

A grande quantidade de resíduos gerada vem se tornando um grande problema em todo o mundo, havendo diversas pesquisas e estudos em busca de alternativas viáveis e novos usos para os resíduos. Hoje, já existem diversas funções para esses subprodutos da madeira, dentre eles a casca destas espécies, sendo inclusive matérias-primas para diversas indústrias ou para queima como biomassa combustível em caldeiras.

A casca do Pinus (Figura 6) pode ser dividida em duas partes, sendo elas a casca exterior e a casca interior ou floema (KLOCK et al., 2005). A casca exterior é seca e totalmente inerte, tem apenas uma função protetora para o tronco, que cresce diametralmente. Localizada na região periférica da árvore, é constituída por duas partes: o córtex (parte mais externa) e o floema (parte mais interna). O córtex é subdividido em duas regiões: a mais interna, periderme, e a mais externa, ritidoma (BURGER e RICHTER, 1991).

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

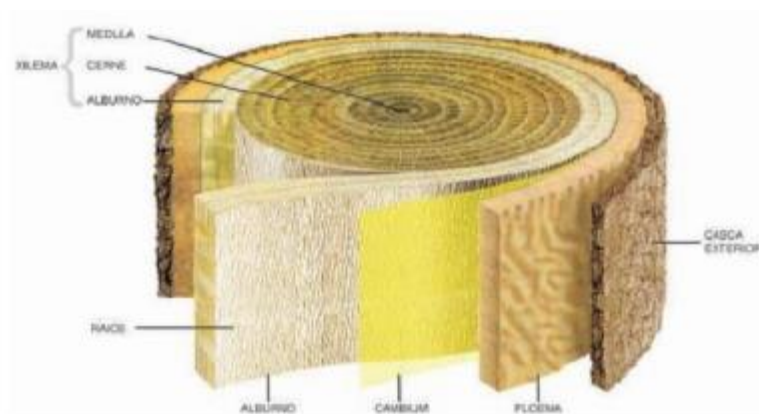


Figura 6. Estrutura macroscópica do tronco de uma árvore sob um corte transversal.

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

Balloni (2009) determinou a composição química da madeira de pinus e obteve os seguintes resultados: 68% de holocelulose, 28% de lignina insolúvel, 0,22% de lignina solúvel e 0,41% de cinzas.

Cabe salientar que a bibliografia é escassa quanto a resultados que compreendam a composição química das cascas e demais resíduos do pinus, mas acredita-se que a composição das cascas não deva ser muito diferente da composição média da madeira.

De acordo com Teixeira (2003), os resíduos florestais (cascas, folhas, galhos etc.) gerados pelas empresas de diversos segmentos industriais de base florestal não têm sido

aproveitados corretamente pelo desconhecimento ou pela inexistência de tecnologias disponíveis a serem transferidas. Assim, tais resíduos têm sido utilizados de forma menos valorizada, como na queima direta em sistemas de geração de energia.

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

2.4 Cultura do crambe e seus resíduos sólidos

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

Esta espécie é nativa da região mediterrânea da Etiópia à Tanzânia (FALASCA et al., 2010), trata-se de uma planta herbácea anual, com aproximadamente 1 m de altura, com haste ramificada e folhas ovais assimétricas entre 10 cm de comprimento e 7,6 cm de largura (Figura 7). Suas flores são amarelas ou brancas e localizam-se nos longos racemos, produzindo um grande número de sementes pequenas. Cada fruto contém uma única semente esférica, de cor verde ou marrom esverdeado.

O tamanho da semente varia consideravelmente no diâmetro de 0,8 a 2,6 mm, sendo influenciado pelo número de sementes por planta, fertilidade do solo e incidência de chuva (DESAI et al., 1997).

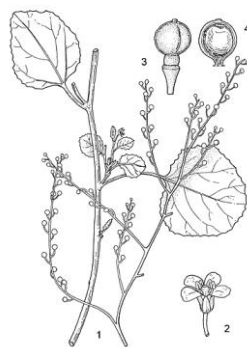


Figura 7. Planta de crambe: 1) parte inferior e superior da planta em fase de frutificação; 2) flor; 3) fruto; 4) corte longitudinal da parte superior do fruto.

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

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

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

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

Nesse cenário, o crambe é uma ótima opção, pois apresenta um ciclo de aproximadamente 80 a 105 dias, e produz entre 1200 a 2000 kg ha⁻¹ de grãos por colheita, apesar de relatos de 3000 kg ha⁻¹ nos Estados Unidos e Europa (MEAKIN, 2001; PITOL et al., 2010).

O crambe também destaca-se por sua boa adaptação, tolerância a déficit hídrico (WANG et al., 2000; PITOL et al., 2010) e a exposição a metais pesados (PAULOSE et al., 2010), rusticidade climática e é resistente a pragas e doenças, o que confere facilidade de produção a essa cultura (WANG et al., 2000; PITOL et al., 2010).

Além disso, o cultivo mecanizável emprega os mesmos equipamentos utilizados para as tradicionais culturas de grãos, maximizando o uso das máquinas e equipamentos. Outra vantagem é que por ser uma cultura de inverno, a produção de crambe tem despertado o interesse de produtores de soja, sendo mais uma opção para a safrinha e rotação de culturas (PITOL et al., 2010).

No Brasil, o plantio de crambe alcançou mais de 10.000 ha em 2009, destacando-se o sudeste de Goiás e o sul de Mato Grosso do Sul (FERREIRA e SILVA, 2011). Dados acerca da produção nacional de crambe são escassos e pouco atualizados, pois ainda são pouco representativos no cenário nacional.

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

Segundo Pitol et al., (2010), a torta de crambe pode apresentar os seguintes valores médios em sua composição: 43% de proteína bruta, 0,56% resíduos em extrato etéreo, 12% de carboidratos não fibrosos, 2% de amido, 3% de lignina e 6,5% de cutina.

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

Recentemente, estudos exibiram resultados eficientes do emprego da torta de crambe como adsorvente alternativo na remoção de corante em soluções aquosas (OLIVEIRA et al., 2009), ou ainda empregado como material adsorvente *in natura* na remoção de Cd (RUBIO et al., 2013) e Pb (RUBIO et al., 2015) de soluções contaminadas.

Entretanto, cabe salientar que, até o momento, a bibliografia é escassa sobre o uso deste material como adsorvente modificado na remoção de metais tóxicos de águas contaminadas.

2.5 Cultura da mandioca e seus resíduos sólidos

A mandioca pertence à ordem Malpighiales, família Euphorbiaceae, gênero *Manihot* e espécie *Manihot esculenta* Crantz. Entre seus nomes populares podemos

destacar macaxeira e aipim, sendo chamada de cassava em países de língua inglesa (EMBRAPA, 2005).

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

No Brasil, a cultura é cultivada de Norte a Sul, revelando elevada capacidade de adaptação as mais diversas condições ambientais, desde o clima tropical úmido da Amazônia até o clima subtropical do Rio Grande do Sul. Ela é cultivada principalmente visando à alimentação humana, na forma de fécula, farinha e *in natura* (cozida e/ou frita). Também pode ser utilizada na alimentação animal (parte aérea e/ou raízes) e na indústria química, metalúrgica, têxtil, farmacêutica, plástica, entre outras (CARDOSO e GAMEIRO, 2006).

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

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

A raiz apresenta uma película externa finíssima, que se destaca com facilidade e que pode apresentar diversas cores, sendo importante na caracterização das variedades. Essa estrutura corresponde ao súber e a algumas células do feloderma, que são produtos do felogênio, meristema secundário situado no córtex (CHÍRINDJA, 2003).

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

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

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

De acordo com os dados da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) a produção mundial de mandioca continua em ritmo de crescimento contínuo, passando de 99,1 milhões de toneladas em 1970 para 280 milhões de toneladas em 2015. Um dos motivos deste expressivo crescimento é a facilidade de adaptação às mais diversas condições edafoclimáticas de vários países, especialmente na África e na Ásia.

Já na Tabela 2, estão apresentados os dados da quantidade produzida em toneladas de mandioca para os anos de 2013, 2014, 2015 e estimativa de produção para 2016, nas regiões brasileiras do norte, nordeste, sudeste, sul e centro-oeste e a totalidade em cada ano citado acima para o país.

Tabela 2. Produção brasileira de mandioca em toneladas de 2013 até o previsto em 2016

Região	2013	2014	2015	Previsão 2016
Norte	7.467.943	8.037.507	7.971.127	8.620.328
Nordeste	4.803.212	5.668.126	5.311.813	5.787.657
Sudeste	2.491.229	2.524.993	2.477.465	2.279.168
Sul	5.477.417	5.583.682	5.489.019	5.163.158
Centro-Oeste	1.244.417	1.427.756	1.507.383	1.207.362
Brasil	23.242.064	23.242.065	22.756.807	23.057.673

Fonte: CONAB (2016). Consultado em 28/06/2016.

A produção nacional de mandioca vem se mantendo na faixa 23 milhões de toneladas (SEAB, 2016), enquanto a área colhida tem declinado, cedendo espaço para o cultivo de outras culturas mais rentáveis. O consumo da mandioca *in natura* tende a perder espaço, à medida que se afasta dos polos produtores, por ser uma mercadoria perecível, que exige consumo imediato após a colheita.

Apesar de a mandioca ser cultivada em todo o território brasileiro, a sua produção está concentrada em apenas três estados (Pará, Paraná e Bahia), que respondem por 46% da produção nacional. O Pará, principal produtor, participa com 18% do total nacional, produzindo 4,6 milhões de toneladas de raízes de mandioca. O Paraná, segundo produtor, contribui com 3.7 milhões de toneladas (16%) nos 131.582 hectares plantados em 2015 (SEAB, 2016).

Para mandioca industrial, o processamento no Brasil concentra-se em farinha. Calcula-se que 80% das raízes sejam consumidas para este fim. Cerca de 3% podem ser contabilizados formalmente como sendo destinados à extração de fécula e suas modificações, com o restante, provavelmente destinado a alimentação animal (EMBRAPA, 2005).

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

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

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

a) Poda das ramas, efetuada a uma altura de 20 a 30 cm acima do nível do solo, pode ser feito de maneira manual ou com auxílio de implementos (Figura 8);



Figura 8. Poda mecanizada para realização da colheita (EMBRAPA, 2005).

b) Passagem de implementos mecanizados como o arrancador de raízes (Figura 9);



Figura 9. Arrancador de raízes - (esquerda) vista lateral do implemento; implemento em operação (direita) (EMBRAPA, 2005).

c) Arranquio das raízes do solo que pode ser executado de maneira manual, com a ajuda de ferramentas ou através de implementos mecanizados, como o arrancador (Figura 9);



Figura 10. Lavoura de mandioca antes (esquerda) e após (direita) arranquio. (EMBRAPA, 2005).

d) Arranquio das raízes das cepas da mandioca (Figura 11);



Figura 11. Retirada das raízes das cepas de mandioca (EMBRAPA, 2005).

e) Transporte (Figura 12);



Figura 12. Após decepadas, as raízes são colocadas em "Big-Bags" (esquerda) e posteriormente colocadas em carretas para transporte até as indústrias processadoras. (EMBRAPA, 2005).

As raízes de mandioca devem ser depositadas em área externa da indústria de fécula (Figura 13) ao serem recebidas. Nesse local, as raízes são pesadas e descarregadas. (EMBRAPA, 2005). Dependendo do solo em que é produzida, uma tonelada de raízes de mandioca pode carregar até 100 kg de torrões e pedras (EMBRAPA, 2005).



Figura 13. Descarga das raízes de mandioca na indústria.

Mecanicamente, o processo de descascamento e lavagem ocorre em sequência, realizados no mesmo equipamento (lavador-descascador), existindo diversos modelos de lavadores-descascadores de mandioca, dentro os quais destacamos o lavador-descascador semicilíndrico, construídos de madeira ou ferro revestido por aço inoxidável, que é amplamente usado na indústria de fécula (Figura 14).



Figura 14. Lavador-descascador semicilíndrico.

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

Para adequar-se à realidade da indústria, a composição dos subprodutos denominados “cascas” são mais bem expressas pela mistura de ambas às frações (casca + entrecasca). A composição média das frações casca e casca + entrecasca são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Valores médios de diversas determinações realizadas na casca e casca + entrecasca de raízes de mandioca

Parâmetros	Casca	Casca + entrecasca
	----- g/100g de massa seca -----	-----
Sólidos voláteis		26,23
Cinzas	4,00	1,45
Carboidratos solúveis		7,86
Amido	0,00	32,00
Lipídeos	3,00	0,63
Nitrogênio	0,64	2,10
Fibra	41,00	
Lignina		6,46
	----- mg/100g de massa seca -----	
CN livre		23,90
CN total	0,00	120,00
Fósforo	60,00	60,00
Potássio	430,00	430,00
Cálcio	280,00	280,00
Magnésio	80,00	80,00
Ferro	5,53	26,00
Cobre	9,00	9,00
Zinco	21,00	21,00
Manganês	104,00	103,00
Enxofre	110,00	320,00
Boro	18,00	18,00

Fonte: Alves (2006).

Como descrito anteriormente, o processamento de raízes de mandioca gera resíduos sólidos denominados de casca (casca + entrecasca), sendo que os principais destinos destes resíduos são a alimentação animal e seu uso como biofertilizantes.

Estima-se, em média, que ocorra a produção de cerca de 11 milhões de cascas de mandioca anualmente, isto apenas no território brasileiro, sendo tais cascas normalmente dispostas juntamente com o farelo/bagaço, que são fornecidos para alimentação animal, ou dispostos ao solo para decomposição e incorporação de matéria orgânica (SCHWANTES et al., 2015).

Tendo em vista que a mandioca é uma cultura de abrangência internacional e atualmente possui grande potencial para o aumento da produção, considerando ainda que a geração destes resíduos sólidos irá aumentar proporcionalmente com a expansão da cultura, são necessárias pesquisas que busquem novos destinos e usos para esses materiais. Uma destas possíveis soluções é o uso desses materiais como biossorventes ou adsorventes modificados, sendo uma alternativa atrativa para descontaminação de águas poluídas pelos mais diversos resíduos.

2.6 Estudos de adsorção: condições ideais de massa adsorvente e pH da solução, cinética, equilíbrio, termodinâmica de adsorção e reuso de adsorventes

2.6.1 Condições ideais para adsorção

Uma das condições preliminares necessárias para estudos de adsorção diz respeito a avaliação da interação entre as massas de adsorvente e o pH das soluções contaminantes. Uma forma eficiente de realizar-se tais testes pode ser por meio de estudos multivariáveis, pois testes de massa e pH univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados.

Neste sentido, o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) é um modelo estatístico que permite determinar a influência de cada uma das variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS et al. 2010).

Na Tabela 4 é demonstrado um modelo de um esquema experimental onde são avaliadas as massas de adsorvente no intervalo de 250 a 1250 mg, enquanto que o pH é avaliado dentro do intervalo de 3,00 a 7,00. A Tabela 4 também demonstra a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH da solução, para cada configuração massa (mg) *versus* pH testado.

Tabela 4. Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR (valores codificados e reais)

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

X₁: codificação para a variável massa; X₂: codificação para a variável pH.

Cada um dos ensaios ilustrados na Tabela 4 constituem-se por um erlenmeyer com a respectiva massa e pH da solução contaminante. Após determinado tempo de contato entre adsorvente/adsorvato, em condições controladas, pode-se determinar os teores remanescentes do poluente e cálculo da quantidade adsorvida (Equação 1).

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

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

Os resultados obtidos nos testes supracitados podem ser tabulados e avaliados, segundo análise multivariada, com auxílio de programas estatísticos, gerando dados que apresentam confiabilidade estatística e precisa interpretação para identificação da influência entre as variáveis massa e pH.

2.6.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção diz respeito a estudos que relacionam a biomassa adsorvente em contato com soluções contaminadas durante um determinado período de tempo. Nestes estudos avalia-se a influência do tempo de contato entre adsorvente/adsorvato e sua dinâmica no processo de adsorção.

Os estudos de cinética de adsorção podem ser desenvolvidos mediante diversos modelos matemáticos, dentre os quais podem ser citados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. O uso de tais modelos visa o estudo do mecanismo de adsorção predominante, tal como adsorção de natureza química, física, processo de movimentação do adsorvato para dentro do adsorvente (difusão intrapartícula), entre outros. Tais modelos serão detalhados a seguir.

2.6.3 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

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

Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 2) é denominado de pseudo-primeira ordem (HO e McKAY, 2004).

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

no qual, Q_{eq} (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min⁻¹) é a constante cinética de pseudo-primeira 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 pseudo-primeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log(Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (HO e McKAY, 1999).

2.6.4 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 3) 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).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t \quad (3)$$

no qual, K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001).

2.6.5 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 4) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e Mckay (2004), este modelo foi desenvolvido para descrever a quimissorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003).

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (4)$$

no qual, A e B são constantes, sendo A correspondente a velocidade de quimissorção inicial (mg g⁻¹ 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 da quimissorção (g mg⁻¹) (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.6.6 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 5), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id}t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

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

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

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (JUANG et al., 1996; SUN e YANG, 2003). Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula são significantes, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK, 2003; ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

2.6.7 Isotermas de adsorção

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

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

2.6.8 Modelo matemático de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expresso em sua forma linear pela Equação 6 (NJOKU et al., 2011):

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (6)$$

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

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

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

2.6.9 Modelo matemático de Freundlich

O modelo matemático de Freundlich (Equação 8) descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

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

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

2.6.10 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 9) 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 11) (FAROOQ et al., 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

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

no qual, Q_{eq} é a quantidade do íon por unidade de massa 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 10) e a Equação 11 ilustra a estimativa da Energia de adsorção E (KJ mol^{-1}).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (10) \quad E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

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

2.6.11 Dessorção

O processo de dessorção (Equação 12) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado com ácidos fortes em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

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

no qual, $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) referem-se as concentrações de poluente dessorvidas e a concentração adsorvida dos poluentes no equilíbrio pelos adsorventes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AHMARUZZAMAN M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Advances in Colloid and Interface Science, v.166, p.36-59, 2011.

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

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

ALMEIDA, F. C. G.; ALMEIDA, F. A. G.; CARVALHO, P. R. Descritores práticos para a caracterização botânica de alguns cultivares de mandioca no estado do Ceará. Ciencia Agronomica, Fortaleza, p. 18-21, 1993.

ALVES, A. A. C. Fisiologia da mandioca In: Aspectos socioeconômicos e agronômicos da mandioca 1 ed. Cruz das Almas – BA: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical, cap. 7, p.139-169, 2006.

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

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

ARGUN M. E.; DURSUN S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. Journal of International Environmental Application & Science, v.1, n.1-2, p.27-40, 2006.

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

BALLONI, C. J. V. Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Industrial Madeireira). UNESP – Itapeva SP. 42p. 2009.

BARROS, N. B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. How do experiments - applications in science and industry, Bookman, v.4, 2010.

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

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

BRADY J. E.; HUMISTON G.E. Química Geral. 2ªed Livros Técnicos e Científicos, RJ, v.1, 1986.

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

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

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

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

CARDOSO, C. E. L.; GAMEIRO, A. H. Caracterização da cadeia agroindustrial. In: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical. Aspectos socioeconômicos e agrônômicos da mandioca. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, v.1, p.20-40, 2006.

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

CARLSON, K. D. et al. Crambe: New Crop Success. Paper presented at the Third National Symposium on New Crops. New Opportunities and Technologies, Indianapolis, Indiana, 1996.

CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCIA, J.; DEVARIS, S.; GUTIÉRREZ-CORONA, F.; LOZA-TAVERA, H.; TORRES-GUZMÁN, J. C.; MORENO-SÁNCHEZ, R. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, v.25, p.335-347, 2001.

CHÍRINDJA, O. Influencia de diferentes níveis de irrigação do desenvolvimento de quatro variedades de mandioca. Trabalho de Licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane – Faculdade de Ciências – Departamento de Ciências Biológicas, 2003.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Mandioca. Conjuntura Mensal. p. 10. <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_01_09_37_05_mandioca_marco2016 > 2016.

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

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

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

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

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

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

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

EMBRAPA. *Sistemas de Produção: Pinus elliottii*. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pinus/CultivadoPinus/03_pinus_elliotti.htm>. Acesso em 06 julho. 2016.

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

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

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

FOELKEL, C. Os Pinus no Brasil: *Pinus palustris*. PINULETTER. 2008b. Disponível em: <http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_12.html> Acesso em 06 julho. 2016.

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

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

GABALLAH, I., KILBETUS, G. Recovery of heavy metal íons through descontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochem. Explor. 62 241-286, 1998.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. Revista Virtual Química, v.4, n.6, p.777-787, 2012.

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

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

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

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Heavy Metal Contamination in Brazilian Agricultural Soils due to Application of Fertilizers. In: Hernández-Soriano, M. C. (Org.). Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. 1ed.Rijeka: InTech, v. 4, p. 105-135, 2014.

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

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

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

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

GUPTA V. K, ALI I. J. Colloid Interface Sci. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste; p.271-321, 2004.

GURGEL, L. V. A.; JÚNIOR, O. K.; GIL, R. P. D. F.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, v.99, n.8, p. 3077-3083, 2008.

GURGEL, L.V.A.; PERIN de MELO, J.C.; DE LENA, J.C.; GIL, L.F. Adsorption of chromium(VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource Technology*, v.100, n.13, p. 3214-3220, 2009.

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

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

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

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

HOKKANEN S.; BHATNAGAR A.; SILLANPAA M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, v.91, p.156-173, 2016.

IBÁ, Indústria brasileira de árvores. 2015.

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

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

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

ILZSG – Statistic Lead and Zinc, 2010. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/home.aspx>>. Acesso em 15 de julho de 2016.

INGOLE, N. W.; PATIL, V. Cadmium removal from aqueous solutions by modified low cost adsorbent(s): a state of the art. *International Journal of Civil, Structural, Environmental and Infrastructure Engineering Research and Development*, v.3, n.4, p.17-26, 2013.

JIANG G. B; LIN, Z. T; HUANG, X. Y; ZHENG, Y.Q; REN, C. C; HUANG, C. K; HUANG, Z. J. Potential biosorbent based on sugarcane bagasse modified with tetraethylenepentamine for removal of eosin Y. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.50, p.707-712, 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas (SP): Átomo, p.444, 2005.

LOW, K. S., LEE, C. K., MAK, S. M. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. *Wood Science Technology*, v.38, n.8, 629-640, 2004.

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

MALIK, D. S.; JAIN, C. K.; YADAV, A. K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, p.1-24, 2016.

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

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

MEMON, S.Q., MEMON, N., SHAH, S.W., KHUHAWAR, M.Y., BHANGER, M.I. Sawdust – a green and economical sorbent for the removal of cadmium(II) ions. *Journal Hazardous Materials*, v. 139, n. 1, p.116–121. 2007.

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

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

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

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

NASERNEJADA, B. T.; ESSLAM ZADEHB, B.; BONAKDAR POURA, M.; ESMAAIL BYGIA, A. ZAMANIA. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry* n. 40, p.1319–1322, 2005.

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

Noeline, B.F., Manohar, D.M., Anirudhan, T.S., 2005. Kinetic and equilibrium modeling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Sep. Purif. Technol.* 45, 131-140.

NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, p.177, 2009.

ODUM, E. P. *Basic Ecology*, Ed. Guanabara, p. 434, 1998.

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

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

OROZCO, C.; PÉREZ, A.; GONZÁLES, M. N.; RODRÍGUEZ, F.; ALFAYATE, J. Contaminación Ambiental. Una visión desde la química. 3ed. Thomson Editoriales Spain Paraninfo, S.A. 2005.

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

OZER, A., OZER, D., OZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, n.39, p.2183-2191, 2004.

PANGENI, B.; PAUDYAL, H.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; ALAM, S.; Selective recovery of gold(III) using cotton cellulose treated with concentrated sulfuric acid. *Cellulose*, v.19, n.2, p.381-391, 2012.

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

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

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

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

PITOL, C. Cultura do Crambe. Tecnologia e Produção: Milho Safrinha e Culturas de Inverno. Maracaju: Fundação MS, 2008.

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

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

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

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C.; DRAGUNSKI D. C.; TARLEY C. R. T.; MENEGHEL A. P.; SCHWANTES D. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead (II) removal from water. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n.1, 2015.

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C.; MENEGHEL A. P.; TARLEY C. R. T.; SCHWANTES D.; COELHO G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. Water Science & Technology, v.68, n.1, p.227-223, 2013.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; CASARIN J.; PINHEIRO A.; PINHEIRO I. G.; COELHO, G. F. Removal of Cr(III) from contaminated water using industrial waste of the cassava as natural adsorbents. African Journal of Agriculture Research, Galley proof. 2015.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, A. J.; LEISMANN, E. A. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. Journal of Chemistry, v.2016, p.1-15, 2016.

SEAB. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Disponível em:<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura_2013_14.pdf> Acesso em maio de 2016.

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

SHIMIZU, J. Y. Pinus na silvicultura brasileira. Revista da Madeira. Ed. 83. 2004. <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=593&subject=Esp%E9cies&title=P%EDnus%20na%20silvicultura%20brasileira>. Acesso em 06 julho. 2016.

SHUKLA, S.R., PAI, R.S. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres. Bioresour. Technol. n.96, p. 1430–1438, 2005.

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

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

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

TARLEY, C.R.T., FERREIRA, S.L.C., ARRUDA, M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. Microchemical Journal, v. 77, p.163-175, 2004.

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

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.

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

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

VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H.; PAVLICK, A.; RANGEL-MENDEZ, J.R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, v.43, p.200-206, 2013.

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

VON SPERLING, M.; Introdução à qualidade das água e ao tratamento de esgotos - Princípio do tratamento biológico de águas residuárias, 2a ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Belo Horizonte, 1996.

VULCAN, T., Cadmium: Spent Energy, Disponível em: <www.hardassetsinvestor.com>, Acesso em 06 de julho de 2016.

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

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

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

WELLS, M. J. M.; MORSE, A.; BELL, K. Y.; PELLEGRIN, M. L.; FONO, L. J. *Water Environ. Res.* v.81, p.2211, 2009.

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

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

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

CAPÍTULO 2. PROMOVENDO A SUSTENTABILIDADE NA CULTURA MADEIREIRA: TRANSFORMAÇÃO DA CASCA DE PINUS PARA REMOÇÃO DE METAIS

RESUMO

Devido a grande quantidade de resíduos sólidos gerados pela indústria madeireira, principalmente cascas, e pelo baixo valor agregado destes resíduos, a transformação de tais materiais em adsorventes de baixo custo e alta capacidade de remediação de metais pode caracterizar-se como uma resolução tecnológica a tal problema. Esta pesquisa teve como objetivo obter adsorventes de casca de pinus modificado para a remediação de águas contaminadas com Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Para este fim, as cascas de pinus foram obtidas diretamente a partir de troncos de pinus, as quais foram secas, moídas e peneiradas para padronização do tamanho das partículas. Após este passo, as modificações químicas foram realizadas em casca de pinus por meio de soluções de 0,1 mol L⁻¹ de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH à 60 °C por 6 h à 200 rpm. A massa adsorvente obtida foi lavada com água destilada e deionizada até retirada de todo o residual das soluções modificantes, resultando nos adsorventes P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH. Os adsorventes estudados foram caracterizados por meio da sua composição química, seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}), espectros de infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG e DTG) e isothermas de BET e BJH (porosidade e área superficial dos adsorventes). Após a caracterização foram conduzidos experimentos para avaliar a relação entre o pH de soluções monoelementares de Cd, Pb e Cr e as massas adsorventes, bem como o efeito do tempo de contato entre adsorvente/adsorvato, equilíbrio e termodinâmica de adsorção. A caracterização dos adsorventes leva a crer que ocorreram modificações nos materiais. As microscopias obtidas demonstram materiais com estrutura heterogênea e com características ligeiramente diferentes das obtidas nas cascas *in natura*. Foi encontrada diferença significativa (p<0,01) para as massas adsorventes, sendo a massa de 200 mg para os adsorvente *in natura* e modificados a responsável pelas maiores taxas de remoção. Nota-se que um rápido tempo para o equilíbrio de adsorção de Cd, Pb e Cr (40 minutos). As linearizações aplicadas demonstram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou excelente ajuste, sugerindo ocorrência de quimissorção. Observa-se que a adsorção de Cd, Pb e Cr ocorre em monocamada e multicamada. As maiores taxas de adsorção de metais foram obtidas para o adsorvente P. NaOH, superior aos demais e com ganhos na capacidade de adsorção de 240%, 359% e 307%, em relação ao adsorvente *in natura* para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), respectivamente. Os adsorventes modificados apresentaram taxas de dessorção de íons metálicos satisfatórias, indicando que o reuso de tais materiais é possível, exceto para Cr(III). Desta forma, os resultados obtidos levam a concluir que as soluções modificantes foram capazes de ocasionar modificações em cascas de pinus. A tecnologia proposta gera valor agregado a um co-produto de baixo valor comercial, além de promover a sustentabilidade do meio aquático, na remediação de águas.

Palavras-chave: Adsorventes modificados, biomassa, tratamento avançado de água.

CHAPTER 2. PROMOTING SUSTAINABILITY IN TIMBER CULTURE: TRANSFORMATION OF PINE BARK FOR METALS REMOVAL

ABSTRACT

Due to the large amount of solid waste generated by the timber industry, mainly barks, and the low value added of these wastes, the transformation of such materials into low cost adsorbents and with high metal remediation capacity can be characterized as a technological solution to such problem. The objective of this research was to obtain adsorbents from modified pine bark for the remediation of water contaminated with Cd(II), Pb(II) and Cr(III). To this end, the pine bark was obtained directly from pine trunks, which were dried, ground and sifted to standardize the particle size. After this step, the chemical modifications were performed in pine bark by 0.1 mol L⁻¹ solutions of H₂O₂, H₂SO₄ and NaOH at 60 °C for 6 h at 200 rpm. The obtained adsorbent mass was washed with distilled and deionized water until all residuals from the modifying solutions were removed, resulting in the adsorbents P.H₂O₂, P.H₂SO₄ and P. NaOH. The adsorbents studied were characterized by their chemical composition, their zero charge point (pH_{PZC}), infrared spectra (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG and DTG) and BET and BJH isotherms (porosity and surface area of the adsorbents). After the characterization, experiments were carried out to evaluate the relationship between the pH of Cd, Pb and Cr monoelement solutions and the adsorbent masses, as well as the adsorbent/adsorbate contact time, equilibrium and adsorption thermodynamics. The characterization of the adsorbents leads to the belief that modifications occurred in the materials. The obtained microscopies demonstrate heterogeneous structures with slightly different characteristics than those obtained in the *in natura* barks. A significant difference ($p < 0.01$) was found for adsorbent masses, and the 200 mg mass for the adsorbent *in natura* and modified were responsible for the highest removal rates. It is noted that a fast time to equilibrium adsorption of Cd, Pb and Cr (40 minutes). The applied linearizations show that the pseudo-second order model presented an excellent fit, suggesting the occurrence of chemisorption. It is observed, that the adsorption of Cd, Pb and Cr occurs in monolayer and multilayer. The highest adsorption rates of metals were obtained for the NaOH adsorbent, higher than the others and with gains in the adsorption capacity of 240%, 359% and 307%, in relation to the adsorbent *in natura* for Cd(II), Pb(II) and Cr(III) adsorption, respectively. The modified adsorbents presented satisfactory desorption rates for Cd(II) and Pb(II), indicating that the reuse of such materials in those cases is feasible. In this way, the results obtained lead to the conclusion that the modifying solutions were able to cause modifications in pine bark. The proposed technology generates benefit to a co-product of low commercial value, in addition to promoting the sustainability of the aquatic environment, in water remediation.

Key-words: Modified adsorbents, biomass, advanced water treatment.

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos compartimentos ambientais com metais tóxicos, devido à descarga de águas residuais urbanas e industriais não tratadas é uma grande ameaça à integridade ecológica e bem-estar humano (MAHMOOD e MALIK, 2014).

Alguns metais, mesmo quando se apresentam em baixas concentrações em águas, até mesmo em quantidades não detectáveis, apresentam efeito recalcitrante, ou seja, a sua persistência no ambiente implica em processo de biomagnificação, que diz respeito ao acúmulo dessas substâncias nocivas nos diversos níveis tróficos das cadeias ecológicas de ecossistemas (GONÇALVES Jr. et al., 2014).

Dentre os metais tóxicos existentes, alguns merecem destaque devido a sua elevada toxicidade e efeito bioacumulativo, entre estes podemos citar: cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr), que mesmo em pequenas concentrações ocasionam graves problemas ao ser humano (COELHO et al., 2014; RUBIO et al., 2015).

Em humanos, o Cd causa diversos efeitos deletérios, tais como danos ao sistema cardiovascular (coração e vasos sanguíneos), problemas de desenvolvimento (efeitos durante os diversos períodos de desenvolvimento), sistema digestivo, neurológico (sistema nervoso), renal, reprodutivo e respiratório (desde nariz até pulmões), além de ser conhecido por ser agente carcinogênico (RAHMAN et al., 2012).

A contaminação por Pb em humanos pode causar inicialmente falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal-estar, dores de cabeça e dores abdominais fortes. Entretanto, os sintomas mais comuns estão ligados a deposição deste metal no cérebro, sendo inibidor de enzimas, afetando seriamente o sistema nervoso. Entre outros efeitos ocasionados pelo Pb, podemos ainda destacar problemas cardiovasculares (coração e vasos sanguíneos), gastrointestinais, graves problemas hematológicos (formação do sangue), musculares e esqueléticos (CAPITANI, 2009).

A toxicidade do Cr depende muito do seu estado de oxidação, enquanto o Cr(III) é relativamente imóvel e estável, o Cr(VI) é móvel e facilmente lixiviado no solo para ambientes aquáticos. De maneira geral, o Cr é facilmente absorvido pela pele, sendo considerado carcinogênico. Em humanos afeta os sistemas imunológico, renal (rins e sistema urinário) e o trato respiratório (FROIS et al., 2011).

Diversos são os métodos de tratamento tradicionais que podem ser empregados na remoção de metais de águas contaminadas, tais como troca iônica, precipitação química,

e de separação por membrana. Entretanto, tais tratamentos são muitas vezes ineficazes ou acabam resultando em alto custo de aplicação (BALCI et al., 2011).

Dentre os diversos tratamentos físicos e químicos até hoje conhecidos, a literatura é rica no que se refere ao uso de adsorventes alternativos, tais como biomassas residuais da agroindústria (biossorventes), na descontaminação de águas contendo metais tóxicos. Entre estes estudos podemos citar: o uso de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* na remoção de Pb e Cu (DOS SANTOS et al., 2010), conchas de mexilhão (PEÑA-RODRÍGUEZ et al., 2010), biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), torta de crambe residual na remoção de Pb e Cd (RUBIO et al., 2015; RUBIO, 2013), cascas de pinus (GONÇALVES Jr. et al., 2012), torta de sementes de moringa na remoção de Cr (MENEGBEL et al., 2013), resíduos sólidos da castanha do Brasil na remoção de Cd, Pb e Cr (CASARIN et al., 2015), cascas de pinus *in natura* na remoção de Cd (STREY et al., 2013) e muitos outros que têm sido explorados no que diz respeito à remoção de íons metálicos.

Entretanto, quando recorre-se ao uso de adsorventes naturais, ou seja, em seu estado *in natura*, usualmente a capacidade adsorptiva é inferior aos adsorventes comerciais, tal como o carvão ativado, atualmente usado em nível mundial na descontaminação de águas contendo diversos tipos de poluentes, inclusive metais tóxicos (HSU, 2009).

Porém, já é de conhecimento que o carvão ativado apresenta elevado custo, pois seus processos convencionais de produção consistem em projetos de alto investimento, envolvendo ativação física e elevadas temperaturas, sob condições controladas (SANTIAGO et al., 2005), inviabilizando, desta forma, seu emprego em larga escala, como na descontaminação de grandes porções de águas contaminadas, tais como cursos hídricos contaminados ou efluentes industriais (HSU, 2009).

Tais biomassas quando tratadas quimicamente com soluções de reagentes químicos, tais como ácidos ou bases, podem eventualmente aumentar a capacidade adsorptiva, elevando, desta forma, a capacidade de remoção de contaminantes, por meio de um tratamento de baixo custo (MIOLA et al., 2014; SCHWANTES et al., 2014).

Algumas bibliografias já relatam o uso de modificações químicas simples e de baixo custo em biossorventes, com o intuito de elevar a capacidade adsorptiva sem onerar o produto final (COELHO et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2011).

Neste contexto, os resíduos da agroindústria madeireira, tanto quanto a agroindústria de papel e celulose, principalmente no que tange as cascas de pinus, possuem ampla disponibilidade em grande parte do território nacional, além de se

apresentarem como um resíduo sólido de baixo custo sem grandes aplicações agrícolas ou industriais.

Atualmente, o Brasil é o quarto maior produtor mundial de celulose e o nono maior produtor de papel, contanto atualmente com 7,74 milhões de hectares de espécies arbóreas plantadas, dos quais 1,59 milhões são de pinus, sendo esta espécie principalmente cultivada no Estado do Paraná e Santa Catarina, com 42,4 e 34,1% das áreas de pinus, respectivamente (IBÁ, 2015).

Agronomicamente, o pinus é altamente tolerante a baixas temperaturas, ao plantio em solos rasos e pouco produtivos para agricultura. A madeira desta espécie é principalmente utilizada para produção de celulose e papel, painéis de madeira, serrados e outros produtos sólidos, carvão, lenha industrial, madeira tratada, cavacos de madeira e outras finalidades (IBÁ, 2015).

Entretanto, um dos principais subprodutos da industrialização do pinus refere-se as suas cascas, que atualmente não possuem grande valor agregando, sendo principalmente utilizadas como substrato para produção de mudas de diversas espécies ou ainda como ornamentação de jardins (THEBALDI et al., 2015).

Esta pesquisa parte da hipótese de que o uso de cascas de pinus podem ser transformadas, mediante modificações químicas simples, em adsorventes de alta capacidade de remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas.

Portanto, o presente trabalho pode ser uma alternativa para a destinação deste subproduto, as cascas de pinus, mediante seu uso como adsorventes modificados no tratamento de águas contaminadas com metais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo e obtenção dos adsorventes modificados

As cascas de pinus foram obtidas em Marechal Cândido Rondon – PR, a partir de cascas de troncos de pinus, as quais foram secas a 60°C durante 48 h, trituradas em moinho de facas e peneiradas (material retido entre 14 e 65 mesh), a fim de padronizar o tamanho de partículas. Foram realizadas modificações químicas da matéria prima (casca de pinus), visando aumentar as características favoráveis à adsorção de metais, tais como área de contato superficial, porosidade, número de sítios de adsorção, energia de sorção dos sítios, entre outros.

Para tal foram testadas três modificações químicas com reagentes químicos distintos, realizando lavagens nos materiais adsorventes com soluções 0,1 mol L⁻¹ de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH (DOS SANTOS et al., 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; ARGUN e DURSUN, 2006).

Desta forma, foram preparadas soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, H₂O₂ e H₂SO₄, sendo adicionados 70 mL de solução em cada erlenmeyers de 125 mL, contendo 7,0 g de material *in natura*, configurando uma proporção de 1:10 (1 g de biossorvente + 10 mL de solução modificante 0,1 mol L⁻¹).

Os erlenmeyers foram acomodados em agitador termostatizado à 60°C durante 6 horas. Posteriormente, os adsorventes, agora modificados, foram lavados abundantemente com água destilada, a fim de promover a remoção dos reagentes residuais ainda presentes no material.

Sendo assim, foram avaliadas três modificações químicas aplicadas às casca de troncos de pinus, totalizando 3 adsorventes modificados: P. *in natura* (não modificado, ou seja, o biossorvente), P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH.

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III) foram preparadas à partir de sais de nitrato de cádmio [Cd(NO₃)₂·4H₂O. P.A. ≥ 99,0% Sigma-Aldrich], nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂. P.A. ≥ 99% Sigma-Aldrich] e nitrato de cromo [Cr(NO₃)₃·9H₂O P.A. ≥ 99% Sigma-Aldrich]. A partir de uma solução monoelementar de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada estudo, a qual foi tamponada nos valores de pH avaliados, mediante adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹.

2.2 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

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

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, que se refere ao pH no qual a resultante das cargas superficiais do adsorvente é nula, foi determinado de acordo com Mimura et al. (2010).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para efetuar a caracterização da estrutura molecular dos materiais, a partir da análise dos modos vibracionais relacionados aos grupos funcionais presentes nos adsorventes. Os espectros foram obtidos por transmitância, utilizando pastilhas de KBr e analisadas utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

A morfologia de todos os materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva. Para análise, as amostras foram dispersas em fita dupla face revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm), utilizando equipamento Bal-Tec SDC Sputtern Coatter (New York, EUA).

Cabe salientar ainda, que foram realizadas determinações termogravimétricas das amostras de adsorventes modificados. A termogravimetria permite analisar a perda de massa, com o aumento da temperatura das redes, fornecendo informações sobre as faixas limites de temperatura de uso das mesmas. A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, onde os materiais foram aquecidos a uma temperatura que variou entre 30 °C à 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , em atmosfera de nitrogênio.

Além destas análises, também foi realizada a determinação da porosidade dos adsorventes modificados, por meio de análise em BET. A determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros dos materiais indica a acessibilidade dos analitos ao interior da rede adsorvente. A análise de superfície, tamanho e volume do poro foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 200°C, sob vácuo, por, aproximadamente, 4 horas. Posteriormente, foi realizado o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio. A superfície, tamanho e volume do poro foram calculados utilizando o padrão Brunauer, Emmett E Teller (BET) e o tamanho de poros foi obtido utilizando-se o método Barrett - Joyner-Halenda (BJH).

2.3 Estudos envolvendo a massa adsorvente e o pH do meio

Posterior a estes testes que visavam a caracterização dos materiais adsorventes, foram realizados estudos de adsorção, para teste dos adsorventes, quanto a sua capacidade de adsorção mediante contato com soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III), os quais foram preparadas a partir de sais de nitrato de cádmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. P.A. $\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich], nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich] e nitrato de cromo [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich].

A partir de uma solução monoelementar de 1.000 mg L^{-1} foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada estudo, a qual foi tamponada nos valores de pH já supracitados, mediante adição de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliar a influência da massa de adsorvente modificada e o pH das soluções de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), realizou-se estudo em conjunto (estudo multivariável), pois os testes de massa e pH univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados.

Para tanto, foi empregado o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR), que permite determinar a influência de cada uma das variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS et al., 2010). Foram avaliadas as massas dos adsorventes no intervalo de 250 a 1250 mg enquanto que o pH foi avaliado no intervalo 3,00 a 7,00.

A Tabela 1 demonstra a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH para cada configuração massa (mg) *versus* pH testada.

Tabela 1. Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

X₁: codificação para a variável massa; X₂: codificação para a variável pH.

Foram adicionados 50 mL de cada solução monoelementar contendo Cd(II), Pb(II) ou Cr(III) em erlenmeyers de 125 mL, com as massas dos adsorventes modificados (conforme a Tabela 1), sendo estes posteriormente dispostos em sistema Dubnoff termostatizado com agitação constante à 200 rpm.

Após a realização do processo sortivo em sistema Dubnoff (agitador termostatizado do tipo banho maria com agitação horizontal), as amostras foram filtradas e alíquotas retiradas para determinação das concentrações dos metais por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 1).

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

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

Os resultados obtidos nos testes supracitados foram tabulados e avaliados segundo análise multivariada com auxílio do programa Statistica 5.0.

2.4 Estudos de cinética de adsorção

A cinética de adsorção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados foi avaliada mediante estudos, em que a biomassa modificada era posta em contato com soluções contaminadas monoelementares dos metais avaliados.

Desta forma, massas constantes de 200 mg dos adsorventes modificados foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares na concentração de 10 mg L⁻¹, pH 5,00 e temperatura do sistema constante de 25°C.

Nas condições físico-químicas supracitadas foi avaliada a quantidade adsorvida de metal mediante os seguintes tempos de contato entre adsorvente modificado e adsorvato: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos, em agitador termostatizado do tipo banho maria (dubnoff) com agitação horizontal, sendo os resultados obtidos avaliados pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

A equação linear de pseudo-primeira ordem é baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação e na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 2) é denominado de pseudo-primeira ordem.

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

no qual, Q_{eq} (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min⁻¹) é a constante cinética de pseudo-primeira 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 pseudo-primeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$, em função de t (HO e McKAY, 1999).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 3) 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).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t \quad (3)$$

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

Já o modelo cinético de Elovich (Equação 4) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e Mckay (2004) este modelo é muito empregado para descrever a quimissorção de gases a sólidos.

$$Q_{eq} = a + b \ln t \quad (4)$$

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

A equação de difusão intrapartícula (Equação 5), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

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).

2.5 Estudos de equilíbrio de adsorção

A fim de avaliar a taxa de remoção em soluções de elevada concentração de íons metálicos, foram desenvolvidos estudos de equilíbrio, em que massas constantes de 200 mg dos adsorventes modificados foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares em concentrações crescentes, pH 5,00, temperatura do sistema constante de 25°C e tempo de contato entre adsorvente/adsorvato de 40 min.

Nas condições físico-químicas supracitadas foi avaliado o processo de adsorção dos metais nas concentrações: 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L^{-1} , sendo os resultados obtidos avaliados pelos modelos lineares de Langmuir e Freundlich.

O modelo matemático de Langmuir é expresso em sua forma linear pela Equação 6 (NJOKU et al., 2011).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (6)$$

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

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

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

O modelo matemático de Freundlich (Equação 8), descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

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

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.

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 9) 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 11) (FAROOQ et al., 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

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

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 10).

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

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). Já a equação 11 ilustra a estimativa da Energia de adsorção E (KJ mol^{-1}).

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

2.6 Efeito da temperatura no processo adsorptivo (termodinâmica)

A fim de avaliar o efeito da temperatura sob o processo de adsorção foram realizados testes em diferentes condições de temperatura da solução (15, 30, 45 e 60 °C). Para tal, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 200 mg dos materiais adsorventes, acrescidos de 50 mL de solução contaminante na concentração de 50 mg L^{-1} mantendo os demais parâmetros físico-químicos das etapas anteriores constantes, tal como: pH 5,00 e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 40 min.

Os resultados obtidos foram avaliados mediante modelos lineares para determinação dos parâmetros termodinâmicos: ΔG , ΔH e ΔS , sendo tais parâmetros obtidos pelas equações listadas abaixo. Quando a energia livre de Gibbs (ΔG) assume valores menores que zero, este é um forte indício de que o processo de adsorção é não espontâneo, enquanto que para valores $\Delta G > 0$ temos um processo sortivo espontâneo. Tais valores foram estimados para as temperaturas avaliadas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C, afim de avaliar a espontaneidade da adsorção em uma ampla faixa de temperatura.

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU e İŞOĞLU, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 12 e 13 (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008).

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

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

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

2.7 Dessorção/Eluição em meio ácido

O processo de dessorção ou eluição em meio ácido (HCl 0,1 mol L⁻¹ no caso do presente estudo) (Equação 14) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado com ácidos fortes em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (14)$$

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

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

A Tabela 2 apresenta os teores médios dos elementos químicos constituintes da casca de pinus *in natura* e após modificações com H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 2. Teores médios dos elementos químicos dos adsorventes *in natura* e modificados

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	g Kg ⁻¹			mg Kg ⁻¹						
P. <i>in natura</i>	3,05	2,69	0,67	4,50	35,00	155,00	1060,00	<LQ	22,00	4,10
P. H ₂ O ₂	1,94	2,34	0,49	2,60	34,80	148,60	1054,31	<LQ	12,00	4,10
P. H ₂ SO ₄	1,64	1,83	0,35	4,10	22,10	29,20	1001,58	<LQ	21,50	<LQ
P. NaOH	2,95	2,69	0,64	2,80	25,90	144,80	703,10	<LQ	10,20	0,20

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

De acordo com a Tabela 2, as modificações químicas aplicadas a biomassa de cascas de pinus foram suficientes para extração de alguns de seus elementos constituintes, sendo observadas concentrações inferiores de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe, Pb e Cr em basicamente todos os materiais modificados.

Observam-se (Figura 1) os seguintes pontos de carga zero para os adsorventes avaliados: P. *in natura* 3,50 (STREY et al., 2013), P. H₂O₂ 2,50, P. H₂SO₄ 2,47 e P. NaOH 6,03, indicando que as soluções causaram modificações químicas a biomassa de cascas de pinus, ocasionando variação quanto as cargas superficiais dos adsorventes.

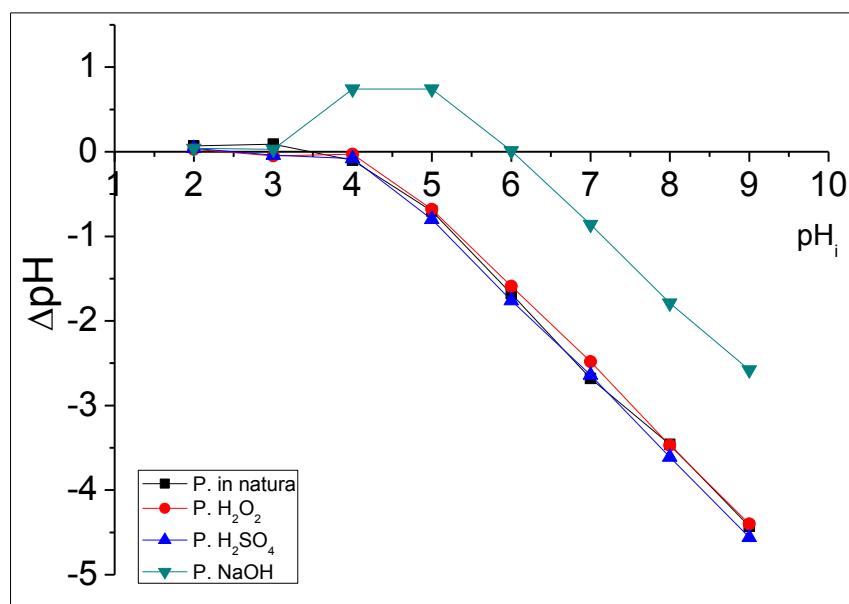


Figura 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes *in natura* (STREY et al., 2013) e adsorventes modificados de cascas de pinus.

Na Figura 2 são apresentados os espectros de infravermelho para os adsorventes *in natura* e modificados a base de cascas de pinus.

Por meio dos espectros em infravermelho (Figura 2) é possível observar estiramentos vibracionais em 3334 a 3392 cm⁻¹, 295 a 2849 cm⁻¹, 1612 a 1740 cm⁻¹, 1442 a 1446 cm⁻¹, 1272 a 1277 cm⁻¹, 1058 a 1038 cm⁻¹ e 771 a 618 cm⁻¹.

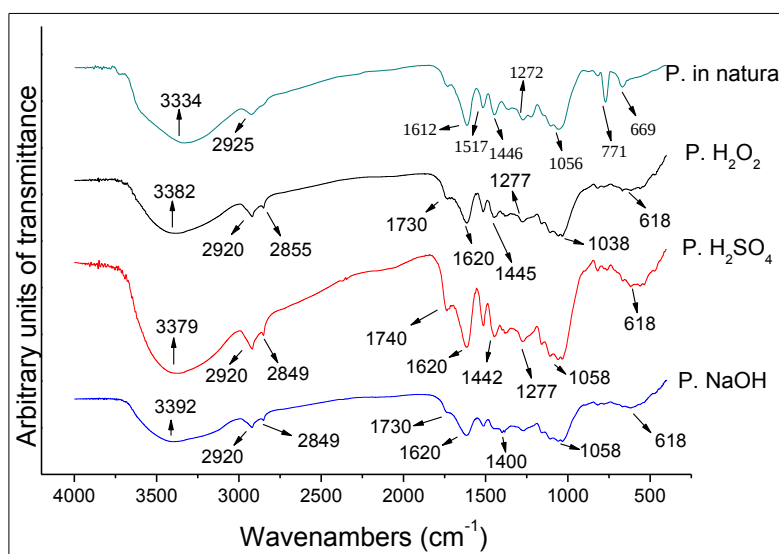


Figura 2. FT-IR para adsorventes a base de cascas de pinus *in natura* (STREY et al., 2013) e modificados com H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH.

Em primeira mão, observa-se que, ao sobrepor os espectros de infravermelho do material *in natura* (P. *in natura*) com os materiais modificados (P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH), ficam evidente que muitos dos grupamentos existentes no material *in natura* também estão presentes nos adsorventes modificados, demonstrando que o material modificado apresenta muitos dos mesmos grupamentos funcionais do seu precursor.

Entretanto, observam-se novos grupamentos antes não vistos no material *in natura*, como as bandas ilustradas em 2855 cm⁻¹ e 1620 cm⁻¹.

Na Figura 3, são apresentadas as micrografias dos adsorventes P. *in natura* (Figura 3a), P. H₂O₂ (Figura 3b), P. H₂SO₄ (Figura 3c) e P. NaOH (Figura 3d) em aproximações de 800, 1600, 1600 e 1600 vezes, respectivamente.

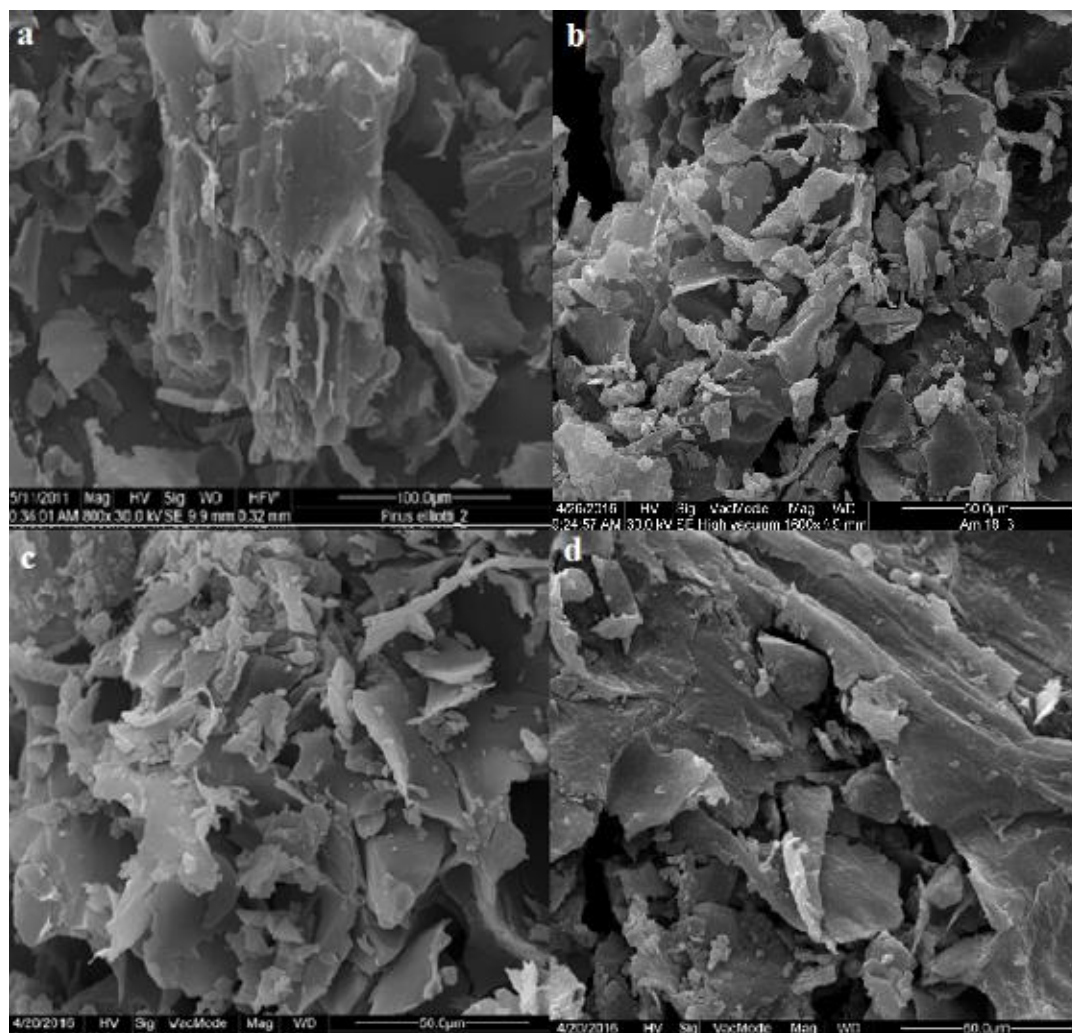


Figura 3. MEV em 800x dos adsorventes P. *in natura* (a) (STREY et al., 2013), P. H₂O₂ (b), P. H₂SO₄ (c) e P. NaOH (d).

Observa-se, em primeira mão, que os adsorventes modificados apresentam superfície diferenciada do material *P. in natura*, entretanto, ainda lembrando algumas características do seu precursor.

Na Figura 4 são apresentados as curvas de TG e DTG para os adsorventes modificados a partir de cascas de pinus.

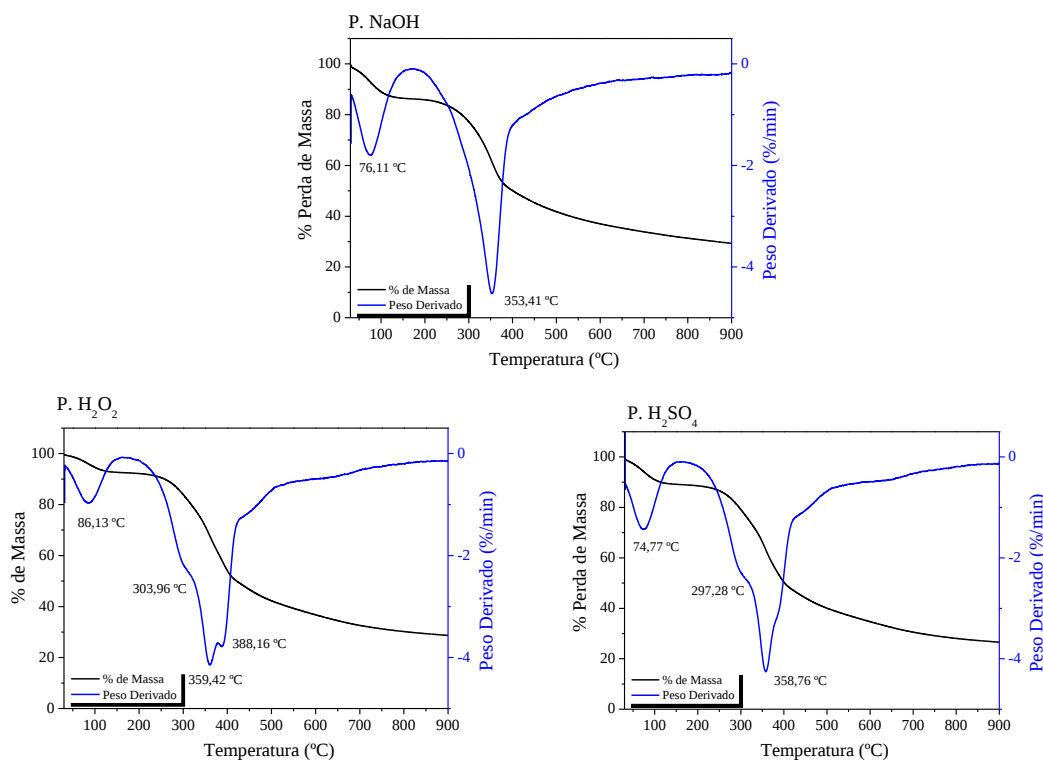


Figura 4. Curvas de TG e DTG para os adsorventes P. H₂O₂ (a), P. H₂SO₄ (b) e P. NaOH (c).

Os resultados obtidos (Figura 4), demonstraram que ocorreram deslocamentos quanto as temperaturas de decomposição térmica entre os adsorventes modificados (P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH), sugerindo que os materiais adsorventes apresentam estabilidade térmica similares.

Na Figura 5, são apresentadas as isotermas de BET, que são empregadas para determinação da área superficial específica dos adsorventes modificados, bem como volume e diâmetro de poro.

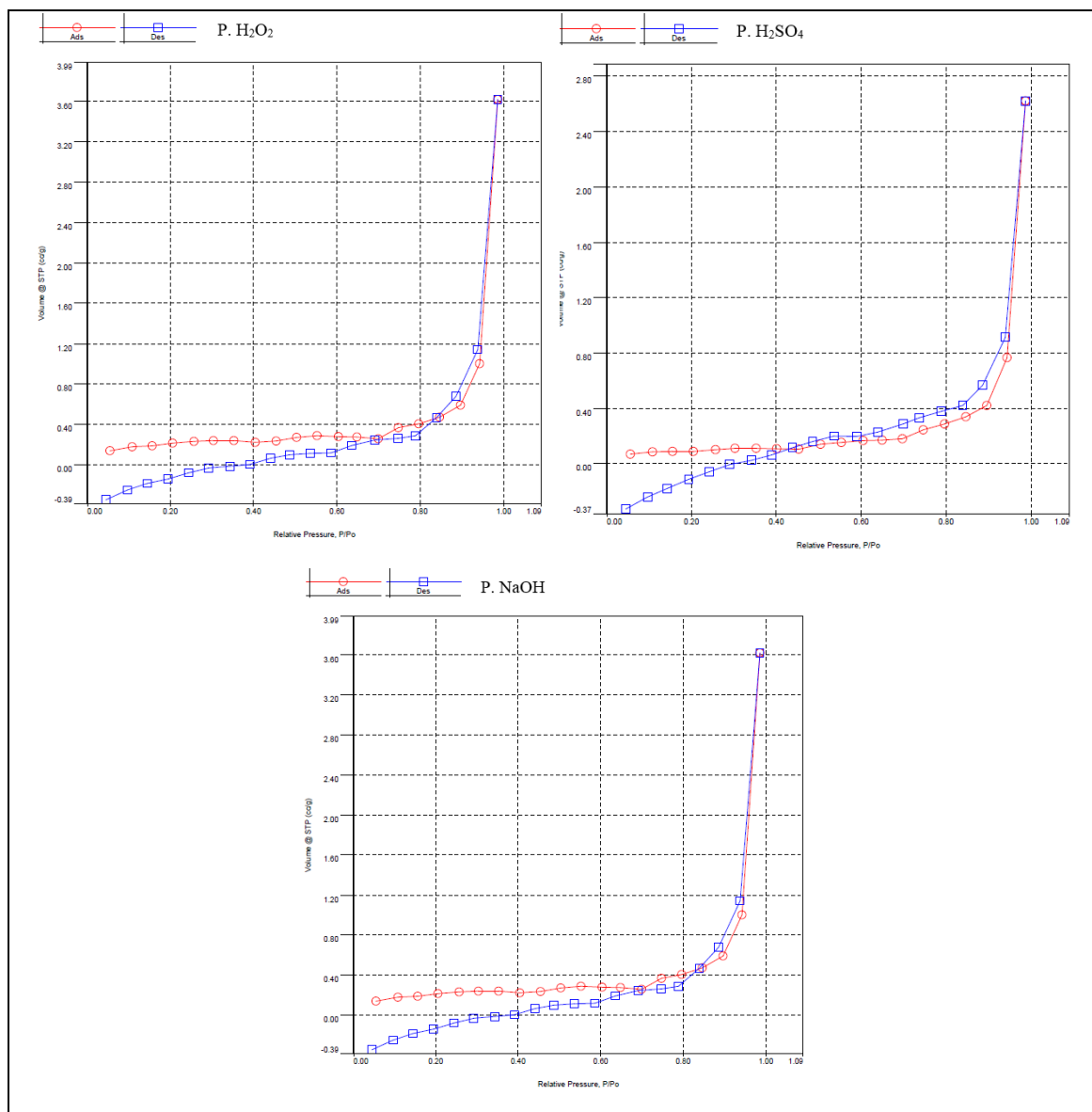


Figura 5. Isotermas de BET (adsorção e dessorção) para os adsorventes P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH.

As isotermas de BET obtidas (Figura 5), assemelham-se, pela classificação, à isotermas do tipo II, que são as mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos ou pouco porosos.

O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo p/p_0 , representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo p/p_0 , representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície — o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada. Os parâmetros área superficial, volume de poro e diâmetro de poro são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados texturais dos adsorventes de casca de pinus modificados

Parâmetros	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH
Área superficial (m ² g ⁻¹)	0,76	0,33	0,48
Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,0056	0,0042	0,0053
Diâmetro de poro (nm)	14,66	1,93	1,93

3.2 Estudos envolvendo a massa adsorvente e pH do meio

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos nos ensaios, de acordo com os níveis propostos pelo Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR).

Tabela 4. Matriz de planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central e valores médios da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para adsorventes *in natura* e modificados quimicamente com soluções de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH

Ensaios	Variáveis		----- Q _{eq} (mg g ⁻¹) Cd(II) -----				----- Q _{eq} (mg g ⁻¹) Pb(II) -----				----- Q _{eq} (mg g ⁻¹) Cr(III) -----			
	Massa (mg)	pH	P. <i>in natura</i>	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. <i>in natura</i>	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. <i>in natura</i>	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH
1	396,39	3,60	0,91	1,22	1,06	1,24	1,10	1,25	1,17	1,17	1,15	1,25	1,25	1,07
2	1103,61	3,60	0,36	0,44	0,39	0,45	0,42	0,45	0,42	0,42	0,43	0,45	0,45	0,34
3	396,39	6,40	0,93	1,23	1,06	1,25	1,18	1,26	1,17	1,15	1,10	1,09	1,09	0,96
4	1103,61	6,40	0,36	0,44	0,40	0,45	0,42	0,45	0,42	0,41	0,40	0,38	0,38	0,34
5	750,00	5,00	0,51	0,65	0,58	0,66	0,60	0,65	0,62	0,61	0,60	0,63	0,64	0,44
6	250,00	5,00	1,39	1,92	1,67	1,96	1,84	1,96	1,85	1,82	1,77	1,85	1,89	1,56
7	750,00	7,00	0,51	0,65	0,59	0,66	0,61	0,65	0,62	0,60	0,55	0,53	0,54	0,53
8	1250,00	5,00	0,32	0,39	0,35	0,39	0,61	0,39	0,37	0,36	0,37	0,38	0,38	0,27
9	750,00	3,00	0,52	0,63	0,58	0,66	0,60	0,65	0,61	0,61	0,59	0,63	0,56	0,66
10	750,00	5,00	0,49	0,65	0,59	0,66	0,61	0,65	0,62	0,60	0,63	0,63	0,63	0,47
11	750,00	5,00	0,51	0,65	0,59	0,66	0,61	0,64	0,62	0,60	0,62	0,64	0,63	0,48
12	750,00	5,00	0,51	0,65	0,59	0,66	0,61	0,65	0,62	0,61	0,62	0,63	0,63	0,48

Os resultados obtidos e ilustrados na Tabela 4, foram submetidos à análise de variância, a fim de observar diferença significativa para os parâmetros avaliados, para a remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas, por meio dos adsorventes modificados, conforme ilustrado na Tabela 5.

Tabela 5. Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência das massas de pinus e pH da solução na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para os adsorventes *in natura* e modificados com H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH

FV	GL	----- Cd(II) -----				----- Pb(II) -----				----- Cr(III) -----			
		P. <i>in natura</i>	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. <i>in natura</i>	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. <i>in natura</i>	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH
Massa (L)	1	0,869**	1,737**	1,278**	1,822**	1,259**	1,837**	1,605**	1,571**	1,448**	1,604**	1,649**	1,251**
Massa (Q)	1	0,168**	0,359**	0,241**	0,378**	0,481**	0,392**	0,332**	0,332**	0,293**	0,331**	0,365**	0,268**
pH (L)	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,017	0,007	0,010
pH (Q)	1	0,000	0,002	0,002	0,002	0,007	0,001	0,002	0,001	0,008	0,010	0,018	0,012
Massa x pH	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,003
Resíduo	6	0,003	0,009	0,007	0,009	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007	0,007	0,009	0,007
Total	11												

Os resultados apresentados na Tabela 5 evidenciam diferença estatística em nível de 1% de significância, para a fonte de variação massa, tanto nos modelos linear quanto quadrático, demonstrando que o processo de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais modificados e *in natura* depende intimamente da quantidade de adsorvente disponível, não dependendo do pH ao menos na faixa de pH avaliada (3,00 a 7,00).

Na Figura 6 (a, b e c) são apresentadas as superfícies de resposta para a remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) respectivamente, pelos adsorventes a base de cascas de pinus mediante quantidades crescentes de massa adsorvente e faixa de pH da solução contaminante.

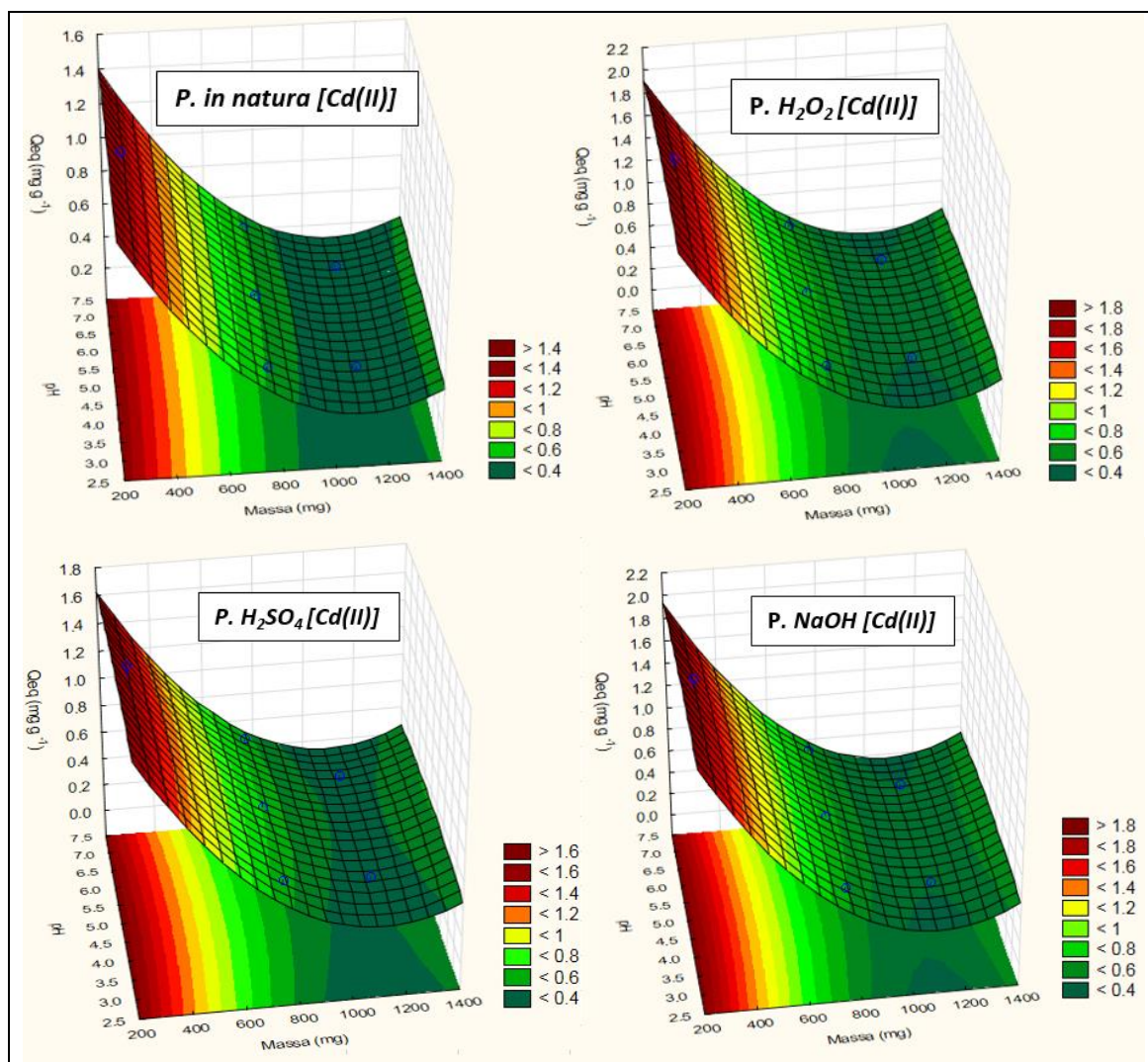


Figura 6a. Superfícies de resposta para remoção de Cd(II), em função da massa adsorvente a base de pinus e pH da solução contaminante.

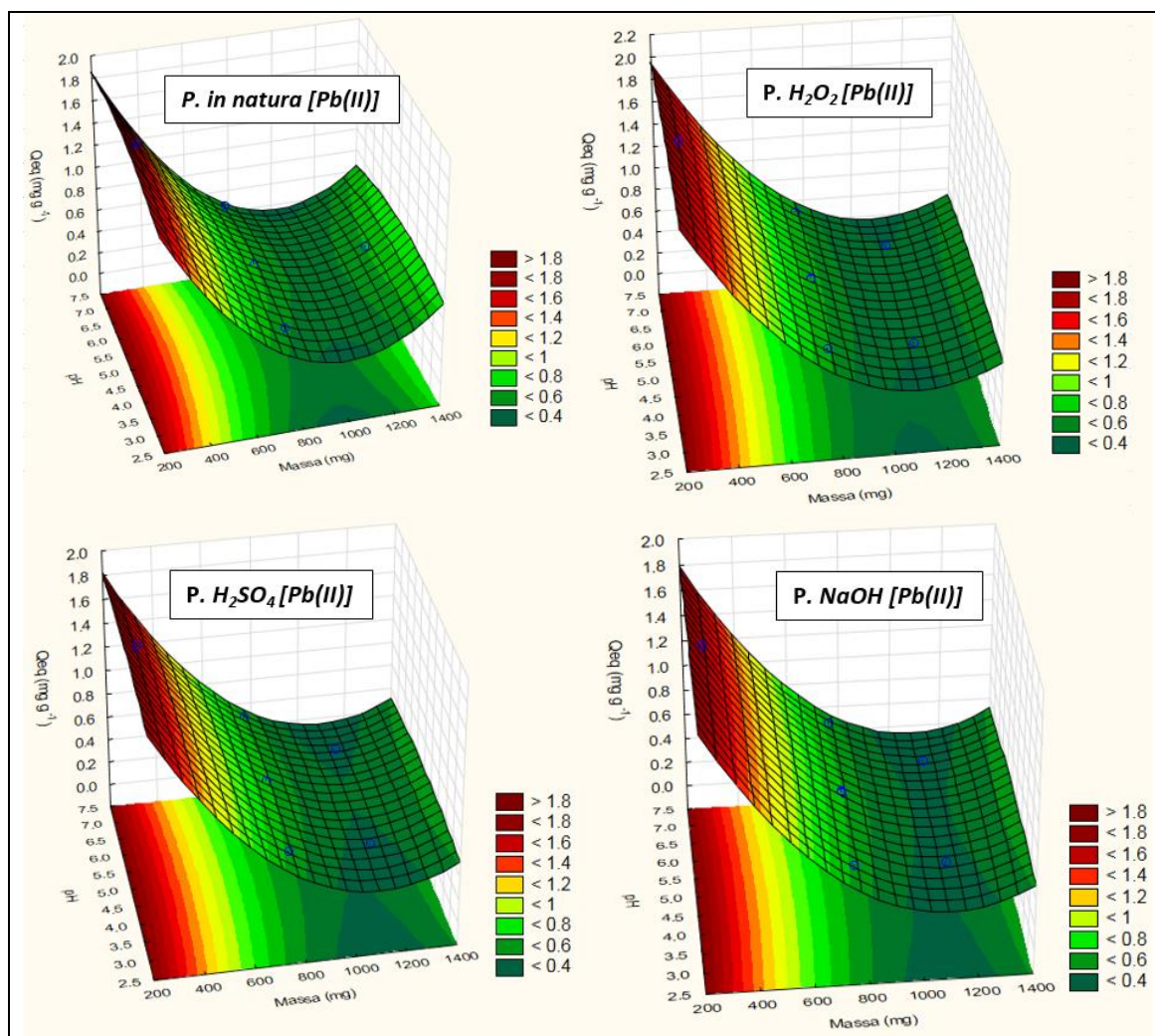


Figura 6b. Superfícies de resposta para remoção de Pb(II), em função da massa adsorvente a base de pinus e pH da solução contaminante.

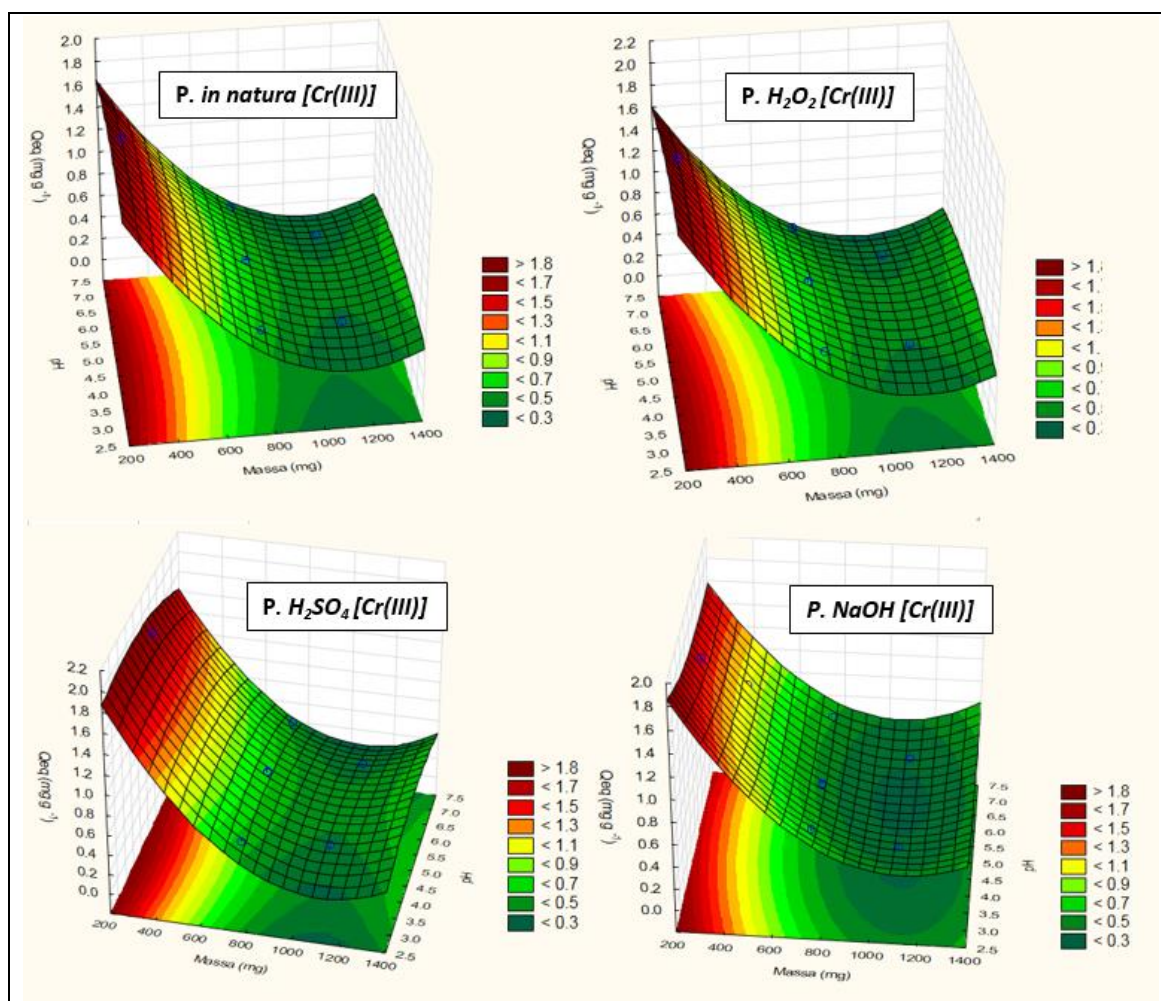


Figura 6c. Superfícies de resposta para remoção de Cr(III), em função da massa adsorvente a base de pinus e pH da solução contaminante.

Como pode ser observado na Figura 6 (a, b e c) e Tabela 5, as faixas de pH estudadas não ocasionaram variação na adsorção de Cd(II), Pb(II) ou Cr(III), entretanto, observa-se que as maiores eficiências de remoção dos metais estudados (mensuradas pela quantidade adsorvida Q_{eq} ou Q_{ads}) foram obtidas para massas adsorventes próximas a 200 mg.

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 6 (a, b e c) são matematicamente representadas pelas equações de regressão linear múltipla (x, y e z) para a remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados e pinus *in natura* na Tabela 6.

Tabela 6. Equações de regressão lineares múltiplas oriundas das superfícies de resposta para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes a base de cascas de pinus modificada quimicamente e *in natura*

Metal	Adsorvente	Equação	R ²
Cd	P. <i>in natura</i>	$z = 1,8248 - 0,0028x + 0,0000012x^2 + 0,0388925y - 0,0034045y^2 - 0,0000054xy$	0,978
	P. H ₂ O ₂	$z = 2,4123 - 0,0041x + 0,0000018x^2 + 0,1076491y - 0,0098722y^2 - 0,0000073xy$	0,974
	P. H ₂ SO ₄	$z = 2,1009 - 0,0034x + 0,0000015x^2 + 0,0855381y - 0,0088337y^2 + 0,0000054xy$	0,970
	P. NaOH	$z = 2,5351 - 0,0042x + 0,0000019x^2 + 0,0905512y - 0,0090361y^2 - 0,0000002xy$	0,974
Pb	P. <i>in natura</i>	$z = 2,0628 - 0,0042x + 0,0000021x^2 + 0,2118856y - 0,0174952y^2 - 0,0000385xy$	0,973
	P. H ₂ O ₂	$z = 2,5820 - 0,0043x + 0,0000019x^2 + 0,0750948y - 0,0071264y^2 - 0,0000045xy$	0,977
	P. H ₂ SO ₄	$z = 2,3432 - 0,0039x + 0,0000018x^2 + 0,0984800y - 0,0095586y^2 - 0,0000020xy$	0,973
	P. NaOH	$z = 2,4203 - 0,0040x + 0,0000018x^2 + 0,0662877y - 0,0072942y^2 + 0,0000053xy$	0,976
Cr	P. <i>in natura</i>	$z = 2,1343 - 0,0038x + 0,0000017x^2 + 0,1618683y - 0,0183604y^2 + 0,000012xy$	0,976
	P. H ₂ O ₂	$z = 2,4609 - 0,0042x + 0,0000018x^2 + 0,1297500y - 0,0201128y^2 + 0,000050xy$	0,976
	P. H ₂ SO ₄	$z = 2,2923 - 0,0043x + 0,0000019x^2 + 0,2087226y - 0,026656201y^2 + 0,000048xy$	0,973
	P. NaOH	$z = 3,1174 - 0,0038x + 0,0000016x^2 - 0,28865119y + 0,0221450y^2 + 0,000056xy$	0,972

x = Massa adsorvente (mg); y = pH da solução contaminante; z = Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹).

3.3 Estudos de cinética de adsorção

Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH e o efeito do tempo de contato entre adsorvente e a solução contaminante.

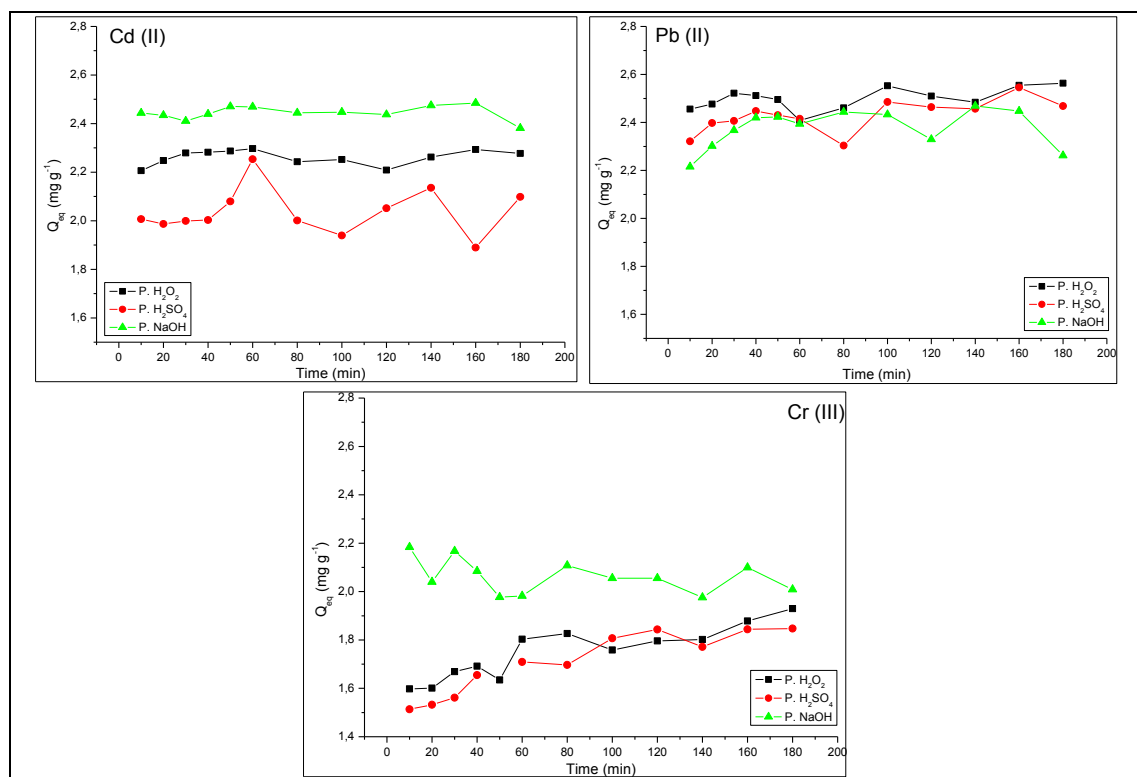


Figura 7. Efeito do tempo de contato entre adsorventes modificados e solução contaminante monoelmental de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Os resultados relativos à cinética de adsorção (Figura 7) foram linearizados pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para os adsorventes a base de pinus modificados com H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH, empregados na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas.

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos inerentes as linearizações pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH

Parâmetros / Adsorventes	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH
Pseudo-primeira ordem	----- Cd -----			----- Pb -----			----- Cr -----		
K ₁ (min. ⁻¹)	-0,01064	-0,017088	-0,003961	-0,016282	-0,006264	-0,034061	-0,009327	-0,028465	0,0037078
Q _{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	0,0574844	0,0423029	0,2581725	0,0946041	0,1655579	0,1821294	0,3558935	0,5689577	0,0781214
R ²	0,745	0,733	0,337	0,845	0,640	0,726	0,870	0,902	0,233
Pseudo-segunda ordem									
K ₂ (g mg ⁻¹ min. ⁻¹)	2,6716074	-1,30846	-1,081875	0,3571433	0,2808025	-0,449403	0,1258555	0,1607227	-1,196477
Q _{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	2,2693748	2,0253575	2,4329124	2,5499796	2,5001875	2,3588244	1,9060689	1,8619547	2,0303332
R ²	0,999	0,992	0,999	0,999	0,998	0,996	0,996	0,998	0,998
Elovich									
a (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	2,22482	1,9231	2,43145	2,41512	2,29036	2,14567	1,43569	1,31468	2,18944
b (g mg ⁻¹)	0,0092	0,03001	0,00335	0,02867	0,03645	0,06533	0,07307	0,0962	-0,03231
R ²	0,032	0,740	0,001	0,937	0,826	0,907	0,977	0,933	0,274
Q _{eq} (exp.) (mg g ⁻¹)	2,261	2,036	2,444	2,499	2,428	2,375	1,745	1,718	2,061

K₁: constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq}: quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K₂: constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; a: constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; b: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R²: coeficiente de determinação.

Tabela 8. Resultados referentes a cinética de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula

Adsorventes	Difusão intrapartícula	----- Cd -----	----- Pb -----		----- Cr -----
			Reta A	Reta B	
P. H ₂ O ₂	K _{id} (g mg ⁻¹ min. ^{-1/2})	0,00318	0,0085		0,0262
	C _i (mg g ⁻¹)	2,24071	2,4393		1,5286
	R ²	0,125	0,912		0,942
P. H ₂ SO ₄	K _{id} (g mg ⁻¹ min. ^{-1/2})	0,00869	0,0183		0,0376
	C _i (mg g ⁻¹)	1,95571	2,3159		1,4119
	R ²	0,430	0,922		0,962
P. NaOH	K _{id} (g mg ⁻¹ min. ^{-1/2})	0,00375	0,048	0,0087	-0,013
	C _i (mg g ⁻¹)	2,42144	2,1316	2,3509	2,2036
	R ²	0,380	0,932	0,577	0,723

K_{id}: constante de difusão intrapartícula; C_i: sugere a espessura do efeito da camada limite; R²: coeficiente de determinação.

Cabe salientar que, no caso do modelo de difusão intrapartícula, para o adsorvente P. NaOH na remoção de Pb(II), foi realizada a fragmentação da reta em dois segmentos, afim de observar ajuste do modelo de difusão em, ao menos, um dos intervalos de tempo avaliados.

3.4 Estudos de equilíbrio

As isotermas de adsorção obtidas foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo os parâmetros lineares apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros referentes aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais modificados de pinus

Parâmetros		P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH	P. H ₂ O ₂	P. H ₂ SO ₄	P. NaOH
		-----Cd-----			-----Pb-----			-----Cr-----		
Langmuir	Q_m	8,371	17,593	26,082	13,268	16,829	44,663	3,770	10,056	18,349
	K_L	0,020	0,119	0,005	0,015	0,031	0,002	-0,063	0,275	0,019
	R_L	0,202	0,040	0,508	0,254	0,140	0,731	-0,087	0,018	0,206
	R^2	0,951	0,894	0,996	0,995	0,998	0,985	0,996	0,965	0,993
Freundlich	K_f	1,484	1,083	9,974	3,179	3,573	19,038	4,491	0,865	5,336
	n	1,988	1,852	3,932	2,638	2,888	4,637	-34,495	2,115	3,827
	R_2	0,976	0,981	0,917	0,942	0,894	0,732	0,109	0,980	0,882
D-R	Q_d	0,0005	0,00051	0,0003	0,0003	0,0003	0,6396	0,0002	0,0004	0,0003
	E	10,370	9,872	11,952	12,680	12,423	6,252	12,953	10,091	13,484
	R^2	0,994	0,998	0,983	0,977	0,930	0,917	0,804	0,992	0,969

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.

Pelos resultados obtidos (Tabela 9), observa-se predominância de bons ajustes matemáticos para os modelos de Langmuir, que sugere, nestes casos, adsorção em monocamadas de Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Em alguns casos específicos ocorrem bons ajustes também para o modelo de Freundlich, tal como para a adsorção de Cd(II) nos adsorventes P. H₂O₂ e P. H₂SO₄, assim como para a adsorção de Cr(III) no adsorvente P. H₂SO₄.

3.5 Estudos de termodinâmica

A partir dos estudos relacionando a influência da temperatura ao processo de adsorção, foram estimados os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS (Tabela 10).

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes modificados a base de cascas de pinus na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)

ADS mod.	Temp °C	----- Cd(II) -----					----- Pb(II) -----					----- Cr(III) -----				
		Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²	Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²	Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²
P. H ₂ O ₂	15	10,5	104,2				10,4	-0,4				11,4	-2,5			
	25	10,6	106,0				8,0	1,3				11,6	-3,1			
	35	6,3	107,8	52,8	-178,3	0,70	7,3	3,0	-49,1	-169,3	0,90	11,3	-3,6	12,1	51,0	0,80
	45	6,5	109,6				8,8	4,7				11,7	-4,1			
	55	6,7	111,4				8,7	6,4				11,9	-4,6			
P. H ₂ SO ₄	15	7,6	39,0				10,6	-0,2				9,3	0,6			
	25	6,4	39,8				6,6	1,6				9,6	0,5			
	35	5,1	40,5	18,2	-72,1	0,80	7,3	3,4	-52,4	-181,4	0,64	9,3	0,3	48,3	14,7	0,94
	45	5,5	41,2				7,9	5,3				9,4	0,2			
	55	5,5	41,9				6,6	7,1				9,8	0,0			
P. NaOH	15	10,9	-71,8				11,8	-4,2				10,4	1,1			
	25	10,7	-73,1				11,6	-3,7				10,9	0,4			
	35	12,1	-74,3	-35,3	126,5	0,63	11,6	-3,3	-15,8	-40,7	0,73	10,2	-0,4	22,3	73,8	0,99
	45	11,5	-75,6				11,6	-2,9				10,7	-1,1			
	55	12,1	-76,9				11,4	-2,5				11,0	-1,8			

ADS mod: Adsorventes modificados; Q_{eq} (mg g⁻¹); ΔG (KJ mol⁻¹); ΔH (KJ mol⁻¹); ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹).

Observa-se, na Tabela 10, que a capacidade de remoção de metais foi distinta para os adsorventes estudados, sendo que na remoção de Cd(II) os adsorventes P. H₂O₂ e P. H₂SO₄ apresentaram menores remoções com a elevação da temperatura do sistema, enquanto que, para o adsorvente P. NaOH ocorre aumento da capacidade de adsorção com a elevação da temperatura do meio.

De igual maneira, observa-se que, na remoção de Pb(II), os adsorventes P. H₂O₂ e P. H₂SO₄ apresentam aumento da taxa de adsorção com a elevação da temperatura do sistema.

Para os demais adsorventes não foi observada grande diferença quanto a quantidade adsorvida de metal *versus* temperatura do sistema. Demais parâmetros termodinâmicos obtidos a partir destes resultados serão discutidos no tópico a seguir.

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

Como pode ser observado na Tabela 2, as concentrações de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Pb e Cr foram alteradas pela ação das soluções químicas modificantes. As extrações destes elementos ocorre, pois as soluções de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH atuam como modificantes químicos a biomassa, extraíndo certa quantidade dos seus elementos constituintes, ocasionando modificações químicas a sua estrutura.

Além do mais, o ponto de carga zero (Figura 1) demonstra que as modificações químicas realizadas as cascas de pinus foram suficientes para alterar o ponto de equivalência entre as cargas positivas e negativas em cada adsorvente obtido, sendo que os pontos de carga zero obtidos foram os seguintes: P. *in natura* 3,50 (STREY et al., 2013); P H₂O₂ 2,50; P H₂SO₄ 2,47 e P. NaOH 6,03. Tal resultado indica que as soluções modificantes aplicadas ocasionaram modificações a biomassa de cascas de pinus.

Na Figura 2 observam-se os espectros de infravermelho para os materiais adsorventes, sendo possível observar estiramentos vibracionais em 3334 a 3392 cm⁻¹, 2925 a 2920 cm⁻¹, 1612 a 1620 cm⁻¹, 1517 cm⁻¹, 1446 a 1400 cm⁻¹, 1272 a 1277 cm⁻¹, 1058 a 1056 cm⁻¹ e 771 a 618 cm⁻¹.

A banda larga e forte, com picos dominantes em 3334 à 3392 cm⁻¹ pode ser atribuída aos alongamentos vibracionais de ligações de N-H de amins primárias/secundárias e amidas, e ligações O-H em grupos hidroxila presentes em celulose, lignina, e água adsorvida na superfície do adsorvente (TARLEY e ARRUDA, 2004; STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). Os picos em 2925 a 2920 cm⁻¹ referem-se possivelmente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007; IQBAL et al., 2009).

A presença dos picos em 1612 a 1620, 1517 e 1446 a 1400 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento vibracional de ligações C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, bem como podem representar as vibrações das ligações de C = C ou C = N na região aromática. Os picos em 1446 a 1400 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao alongamento da ligação C = C de estruturas aromáticas (PAVAN et al., 2008; SAIN e PANTHAPULAKKAL, 2006).

Os picos em 1272 a 1277 cm⁻¹ podem estar associados ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010), onde o último sugere, também, a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO et al., 2008).

Segundo Stuart (2004), os picos observados entre 1000 e 1300 cm⁻¹ podem indicar alongamentos vibracionais das ligações C-O, que podem, segundo o autor, indicar a presença de grupos fenólicos, os quais são comprovadamente produzidos pelo metabolismo secundário dos vegetais (rota do ácido chiquímico e ácido melavônico) (TAIZ e ZEIGER, 2004).

Picos com comprimentos de onda menores que 800 cm^{-1} podem ser atribuídos ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010). Os picos em 771 a 669 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-N (SALEM e AWWAD, 2011).

Cabe salientar que os espectros de infravermelho dos materiais modificados (P. H_2O_2 , P. H_2SO_4 e P. NaOH), quando sobrepostos com o material *in natura* (material de origem), sugerem que houve criação de sítios ativos, tal como os picos encontrados em 2855 a 2849 cm^{-1} e 1730 a 1740 cm^{-1} .

Stuart (2004), comenta que os picos obtidos em 2855 a 2849 cm^{-1} (adsorventes modificados) podem ser um indicativo do alongamento vibracional das ligações C-H presente em aldeídos. Por outro lado, as bandas observadas na região proximal entre 1730 a 1740 cm^{-1} (adsorventes modificados) podem indicar o alongamento vibracional das ligações C=O presente nos grupos carboxílicos (STUART, 2004).

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

As micrografias observadas na Figura 3 (a), para o adsorvente P. *in natura*, indicam uma superfície de aspecto esponjoso e fibroso, com estrutura irregular e heterogênea. Nota-se algumas cavidades na micrografia, possivelmente indicando porosidade do material.

Como verificado na Figura 3b, c e d, correspondente as modificações químicas pelos reagentes químicos H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH , respectivamente, os adsorventes modificados conservam as características do seu precursor (P. *in natura* (Figura 13 a), entretanto, com algumas modificações marcantes. Nestes casos, são verificadas estruturas que lembram as células do vegetal de origem.

O peróxido de hidrogênio, um poderoso agente oxidante, ocasionou algumas mudanças na superfície do adsorvente P. H_2O_2 . Observa-se na Figura 3b que o material P. H_2O_2 apresenta-se com superfície heterogênea, lembrando a forma esponjosa.

Na Figura 3c, referente ao adsorvente P. H₂SO₄, diferentemente das demais, observa-se uma superfície relativamente heterogênea, com muitas cavidades e fissuras proeminentes, possivelmente em função da desidratação oriunda do uso do ácido sulfúrico, que é conhecidamente um poderoso desidratante.

A soda cáustica é uma base forte, altamente solúvel e conhecidamente corrosiva, que, ao entrar em contato com as cascas de pinus ocasionou mudanças a sua estrutura superficial, conforme demonstra a Figura 3 d, onde é ilustrada uma superfície irregular, heterogênea, com fissuras (quebras) do adsorvente.

Existem relatos na bibliografia mencionando que o simples tratamento da biomassa residual com ácidos ou bases pode causar modificações ao material, elevando a capacidade de adsorção do mesmo, constituindo-se, desta forma, de um tratamento de baixo custo para formação de adsorventes modificados (MIOLA et al., 2014; SCHWANTES et al., 2014; SCHWANTES et al., 2016).

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que as soluções de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH aplicadas ao material *in natura* de cascas de pinus gerou adsorventes com estabilidade térmica semelhantes, conforme ilustram os valores térmicos no perfil das curvas de TG e DTG.

Distintos eventos podem ser observados nas curvas de TG e DTG ilustradas na Figura 4. Para o adsorvente P. H₂O₂, observa-se a perda de massa referente a compostos como água e demais voláteis em 86 °C, com redução de cerca de 4% da massa do material adsorvente. De acordo com a ilustração, após os 303 °C observa-se outro evento, referente a decomposição de compostos orgânicos constituintes das cascas de pinus (perda de 17% da massa adsorvente), tais como lignina, celulose e hemicelulose. Para temperaturas superiores a 359 e 388 °C acredita-se que ocorra a degradação das matrizes lignocelulósicas e restos de cinzas de compostos não incinerados, com perdas de até 45% de massa (VARMA et al., 1995).

Para o adsorvente P. H₂SO₄ (Figura 4) observa-se evento correspondente a perda de água e compostos voláteis em 74 °C, resultando em 6% da massa da amostra de adsorvente. Outro evento é observado em 297 °C, onde a maioria dos compostos orgânicos constituintes do adsorvente são incinerados, tais como celulose, lignina e hemicelulose, resultando em perda de 22% da massa do adsorvente, restando majoritariamente compostos inorgânicos, tais como elementos metálicos e a matriz lignocelulósica, que são incinerados à 358 °C, resultando em perdas de massa de 48% (TSERKI et al., 2005; PENHA et al., 2016).

Já para o material P. NaOH, ocorrem dois eventos distintos, o primeiro à 76 °C, referente a perda de água e compostos voláteis, com perda de cerca de 8% da massa do material. O segundo evento ocorre em 353 °C, com a incineração de compostos voláteis tais como celulose, hemicelulose e lignina (39% da massa) (PENHA et al., 2016).

De maneira geral, os perfis termogravimétricos apresentados são semelhantes entre si e similares ao da celulose e de outros lignocelulósicos reportados na literatura, tanto em número de eventos, como em faixas de temperaturas observadas (VARMA et al., 1995; TSERKI et al., 2005; PENHA et al., 2016).

Na Tabela 3 observamos que a área superficial dos adsorventes modificados é, no geral, pequena. Sendo o adsorvente P. H₂O₂ o que apresenta maior valores para área de superfície (0,76 m² g⁻¹), seguido por P. NaOH (0,48 m² g⁻¹) e P. H₂SO₄ (0,33 m² g⁻¹).

Observamos, na Tabela 3, que a área superficial específica dos adsorventes (ASE) de pinus modificado é muito pequena, quando comparada a valores obtidos para carvão ativado de cascas de café (130 a 391 m² g⁻¹) (PEREIRA, 2010), mas similar a outros resíduos de baixo valor, tais como casca de arroz (CHOCKALINGAM e SUBRAMANIAN, 2006) que obtiveram 0,68 m² g⁻¹, ou ainda Oliveira et al. (2005), que obteve 0,46 m² g⁻¹ para farelo de arroz, ou, ainda, Penha et al. (2016), que mesmo tratando quimicamente as cascas de arroz, não obteve valores superiores a 1,13 m² g⁻¹, com volume médio de poros de 1,94 e⁻³ cm³ g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 6,9 nm, ou seja, predominância de mesoporos.

O volume de poros obtido nesta pesquisa, apesar de pequeno, é superior ao obtido por Penha et al. (2016) em cascas de arroz modificados (1,94 e⁻³ cm³ g⁻¹).

Segundo Pereira (2010), poros com diâmetro inferiores a 2,0 nm são considerados microporos, sendo portanto os adsorventes de pinus modificado ricos em microporos, como verificado na Tabela 3 para P. H₂SO₄ e P. NaOH, enquanto que para P. H₂O₂ observa-se predominância de mesoporos.

Os resultados apresentados na caracterização dos adsorventes levam a crer que, o processo de modificação proposto foi efetivo na alteração da estrutura dos adsorventes a base de cascas de pinus, causando, de maneira geral, elevação na capacidade de adsorção de íons metálicos.

4.2 Estudos envolvendo massa adsorvente e pH do meio

Observa-se que, nas melhores condições de massa, os adsorventes modificados quimicamente apresentaram maiores taxas de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), demonstrando que tais tratamentos químicos de relativo baixo custo podem auxiliar no aumento da capacidade adsorptiva da biomassa (Figura 6a, b e c).

Ao observar a Figura 6 (a, b e c) e Tabela 4, fica evidente que, de maneira geral, os adsorventes modificados foram mais efetivos na remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) do que o adsorvente *in natura*, uma vez que os maiores valores observados de Q_{eq} (mg g^{-1}) foram para 2,0 mg de Cd(II) por g do adsorvente para P. NaOH, 2,0 mg de Pb(II) por g do adsorvente para P. H_2O_2 e 2,0 mg de Cr(III) por grama de adsorvente para P. H_2SO_4 .

Vale ressaltar os bons resultados obtidos nos testes iniciais (massa e pH) para os adsorventes modificados, com 35, 14 e 43% de elevação na capacidade sorptiva de Cd(II) para P. H_2O_2 , P. H_2SO_4 e P. NaOH; 11%, quando comparados ao P. *in natura*; de igual maneira, o adsorvente P. H_2O_2 apresentou 11% maior capacidade de remoção de Pb(II) em relação ao P. *in natura*; assim como foram obtidas elevações na capacidade de remoção de Cr(III), da ordem de 25% para C. H_2SO_4 e C. NaOH.

O número de sítios ativos disponíveis depende da quantidade do adsorvente, então, estudos para verificar a massa ideal de adsorção são fundamentais, pois segundo Meneghel et al. (2013) e Rubio et al. (2013), em certos casos pode ocorrer uma diminuição na quantidade adsorvida, devido à formação de aglomerados, que irão reduzir a área de superfície total e, portanto, o número de sítios ativos disponíveis para o processo.

4.3 Estudos de cinética de adsorção

Os resultados obtidos para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes de pinus modificados demonstram que em aproximadamente 40 minutos de agitação o sistema entra em equilíbrio cinético, não havendo maiores taxas de remoção destes metais para maiores intervalos de tempo de contato adsorvente/adsorvato (Figura 7).

Os resultados obtidos na Figura 7 foram linearizados pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, cujos parâmetros são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Quando os valores de R^2 se aproximam de 1, isto é um forte indicativo de que o modelo matemático proposto se ajusta aos dados observados, sendo que no caso dos valores obtidos para os adsorventes modificados, o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou ajustes favoráveis, não explicando de maneira satisfatória o fenômeno observado.

Em contrapartida, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou elevados valores de R^2 , bem como apresentando valores de Q_{eq} calculados ($Q_{eq\ calc.}$) muito próximos aos resultados experimentais obtidos ($Q_{eq\ exp.}$), sugerindo que o processo de adsorção é de natureza química, ou quimissorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Este resultado corrobora com a ausência de efeito do pH na faixa estudada, demonstrando que a adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) é oriunda, possivelmente, da formação de complexos de esfera interna, ou seja, quimissorção.

Já o modelo de Elovich não foi satisfatório quanto aos valores de R^2 , indicando que tal modelo matemático, neste caso, não pode ser empregado na explicação do fenômeno sortivo observado.

O tempo de avaliação foi fragmentado para o modelo de difusão intrapartícula, na tentativa de observar o fenômeno de movimentação do adsorvato para dentro da partícula adsorvente, como pode ser observado na Tabela 8 para adsorção de Pb(II) pelo adsorvente P. NaOH. Desta forma, os dados são mais bem representados por duas fases lineares, sendo que a fase inicial representa o efeito de camada limite, com transferência de massa externa, em que os íons Pb(II) são rapidamente adsorvidos pelo P. NaOH. Após determinado tempo, a velocidade da adsorção diminui, resultando na segunda fase que se refere à difusão das moléculas para os sítios de adsorção mais internos do adsorvente (NETA et al., 2012).

4.4 Estudos de equilíbrio de adsorção

Os valores obtidos na Tabela 9 indicam a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas de Cd(II) pelos adsorventes P. H_2O_2 , P. H_2SO_4 e P. NaOH, pois os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam valores satisfatórios de R^2 .

Resultados semelhantes foram obtidos por Nacke et al. (2013), ao avaliar a adsorção de Cd(II) em bioadsorvente originário da biomassa de *Jatropha curcas*, sendo a ocorrência

de adsorção de Cd(II) em mono e multicamadas explicada, segundo os autores, pelos bons ajustes de Langmuir e Freundlich.

Cabe, ainda salientar, para a adsorção de Cd(II), que os maiores valores de Q_m (capacidade máxima de adsorção) foram obtidos para P. NaOH (26,082 mg g⁻¹).

Ao avaliar o Q_m de cascas de pinus *in natura*, Gonçalves Jr. et al. (2012), em condições bastante similares ao do presente estudo, observou valores bem inferiores a estes, da ordem de 10,83 mg de Cd(II) por g de adsorvente *in natura*. Cabe salientar, ainda, que tais resultados foram obtidos nas melhores condições de pH e massa obtidas, demonstrando mais uma vez que a modificação com solução de NaOH, mesmo constituindo-se de um tratamento químico bastante simplificado, pode ocasionar aumento da capacidade de adsorção da biomassa.

Segundo Strey et al. (2013), em estudos similares a este, ao testar a capacidade adsorativa da biomassa das cascas de pinus na sua forma *in natura* como adsorvente de Cd(II), obteve valor de Q_m bastante inferior (6,30 mg g⁻¹), quando comparado aos valores de Q_m obtidos pelos adsorventes modificados no presente estudo (8,37 mg g⁻¹ para P. H₂O₂, 17,59 mg g⁻¹ para P. H₂SO₄ e 26,08 mg g⁻¹ para P. NaOH).

Já ao observar os valores obtidos para remoção de Pb(II), observa-se na Tabela 9 predominância de adsorção em monocamadas, uma vez que o modelo de Langmuir apresenta excelentes valores de R², com destaque ao adsorvente modificado P. NaOH, que apresentou capacidade máxima de adsorção calculada de 44,66 mg g⁻¹.

Em estudo similar, Gonçalves Jr. et al. (2012), ao utilizar cascas de pinus *in natura* na adsorção de Pb(II), obteve, em condições físico-químicas ideais valores de Q_m de 12,42 mg g⁻¹, muito inferiores, quando comparados aos 44,66 mg de Pb(II) por grama de adsorvente modificado (P. NaOH), demonstrando mais uma vez a efetividade da modificação química dos adsorventes.

O adsorvente modificado P. H₂SO₄ apresentou predominância de adsorção de Cr(III) em multicamadas, enquanto que P. H₂O₂ e P. NaOH na adsorção de Cr(III) em monocamadas, de acordo com os parâmetros de Langmuir e Freundlich apresentados na Tabela 9.

Vale ressaltar os elevados valores de Q_m obtidos para P. NaOH, da ordem de 18,34 mg Cr(III) por g, bem como valor de K_f (capacidade de adsorção de Freundlich) de 0,86 L mg⁻¹ para P. H₂SO₄, demonstrando uma vez mais que as modificações químicas aplicadas a biomassa de pinus podem gerar adsorventes de alta capacidade de remoção de metais de soluções.

Observa-se, ainda, que o processo de adsorção previsto pelo modelo de Langmuir foi favorável, uma vez que os valores de R_L variaram entre 0 e 1 (BHATTACHARYYA e SARMA, 2003), exceção a adsorção de Cr(III) por P. H₂O₂, sendo, neste caso, desfavorável devido aos valores negativos atribuídos a R_L .

Apesar de elevados valores de Q_m para os adsorventes modificados, observa-se na Tabela 9 baixos valores de K_L , indicando que as forças de interação entre adsorvente/adsorvato não são fortes.

Em estudos similares a este, Gonçalves Jr. et al. (2012) obtiveram valores de K_L para biomassa de cascas de pinus *in natura* da ordem de: 0,32 L mg⁻¹ para adsorção de Cd(II) e 4,30 L mg⁻¹ para adsorção de Pb(II), valores superiores aos encontrados no presente estudo, sugerindo que, apesar da biomassa *in natura* de cascas de pinus apresentar maior força de interação entre adsorvente/adsorvato (Cd e Pb), os adsorventes modificados apresentam maior capacidade de adsorção (Q_m) de tais metais, entretanto, com menor energia de ligação (K_L).

Segundos dados bibliográficos, Gonçalves Jr. et al. (2012) para a adsorção de Cr(III), por meio de cascas de pinus *in natura*, nas melhores condições físico-químicas, os valores de K_f obtidos foram da ordem de 0,28 L mg⁻¹, bastante aquém dos resultados obtidos no presente estudo, por meio do uso de adsorventes modificados.

Cabe ainda salientar que nos casos supracitados onde ocorreu bom ajuste para Freundlich, os valores de n são superiores a “1”, sendo este um forte indicativo de boa reatividade dos sítios ativos dos adsorventes modificados com os metais em solução (GONÇALVES Jr. et al., 2012).

Também foram observados bons ajustes para o modelo de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de Cd(II) por P. H₂O₂, P. H₂SO₄ e P. NaOH, com energia média de sorção superior que 8 KJ mol⁻¹, o que é um forte indicativo de quimissorção (WAN NGAH et al., 2008).

De maneira similar, para a remediação de Pb(II) por P. H₂O₂ e Cr(III) por P. H₂SO₄ também foram encontrados bons ajustes matemáticos, além de que nestes casos, também ocorrem valores de energia média de sorção superior a 8 KJ mol⁻¹, o que indica quimissorção entre os metais e os adsorventes (FÁVERE et al., 2010).

4.5 Estudos de termodinâmica de adsorção

4.6 Possibilidade de reuso do adsorvente

Foram obtidas as seguintes taxas de dessorção (eluição ácida) para Cd(II): P. H₂O₂ (54%); P. H₂SO₄ (53%) e P. NaOH (96%); para dessorção de Pb(II): P. H₂O₂ (49%); P. H₂SO₄ (45%) e P. NaOH (29%); e para dessorção de Cr(III): P. H₂O₂ (2%); P. H₂SO₄ (1%) e P. NaOH (1%).

Os resultados referentes a dessorção dos íons metálicos comprovam a possibilidade de reuso dos adsorventes, mediante ação de uma solução ácida forte, que promova a extração destes elementos do sítio ativo, como observado para Cd(II) e Pb(II).

Para Cr(III), os baixos valores de dessorção são mais um forte indício de que este metal é adsorvido por ligações químicas (quimissorção), o que impossibilita o seu reuso em novos ciclos sortivos. Tal fato já foi observado por outros adsorventes citados pela bibliografia, tais como cascas de mandioca *in natura* (SCHWANTES et al., 2015) e torta de sementes de moringa (MENEGHEL et al., 2013).

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos comprovam que adsorventes modificados a base de cascas de pinus constituem-se como alternativas para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas.

A modificação com NaOH resultou nos melhores resultados de remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), indicando que tal agente modificante é promissor na geração de adsorventes modificados a base de cascas de pinus.

Os processos de modificação propostos ocasionaram modificações as estruturas na biomassa de cascas de pinus, ocasionando transformações a sua estrutura, conforme evidenciado pelas caracterizações: composição química, pH_{pcz}, espectros de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e BET.

O processo de adsorção é influenciado profundamente pelas modificações aplicadas a biomassa, sendo os adsorventes modificados superiores ao uso da biomassa *in natura* na forma de bioadsorvente.

A remediação de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) por adsorventes modificados de cascas de pinus ocorre tanto em mono quanto multicamadas. Quando empregados na remoção de

Cd(II) e Pb(II) os adsorventes desenvolvidos apresentam boas taxas de reuso, entretanto quando utilizados na remoção de Cr(III) estes apresentam baixa taxa de dessorção, possivelmente inviabilizando seu reuso para novos ciclos.

6 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa produtividade em pesquisa e a CAPES pelas bolsas de pós-graduação e iniciação científica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- AKSU Z, İŞOĞLU İ. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v.40, p.3031–3044, 2005.
- 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.
- AOAC. Official methods of analysis. Maryland, ed. 18, p.3000, 2005.
- ARGUN M. E.; DURSUN S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. *Journal of International Environmental Application & Science*, v.1, n.1-2, p.27-40, 2006.
- BALCI, B.; KESKINKAN, O.; Avci, M. Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of *Eucalyptus camaldulensis* barks in fixed-bed system. *Expert Systems with Applications*, v. 38, n.1, p. 949–956, 2011.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Ed. UFV: Viçosa, p.189, 2007.
- BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. *Desalination*, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.
- BARROS N. B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; Como fazer experimentos - Aplicações na ciência e na indústria. Editora Bookman, ed 4, 2010.
- BASSO, M. C.; CERRELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 15, p. 3580–3585, 2002.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigments*, v. 57, n. 3, p. 211–222, 2003.
- CAPITANI E. M. Diagnosis and treatment of lead poisoning in children and adults. *Medicina*, v.42, n.3, p.319-329, 2009.
- CASARIN, J. ; GONÇALVES Jr., A. C. ; CORAZZA, M. Z. ; OLIVEIRA, F. M. ; TARLEY, C. R. T. ; COELHO, G. F. ; PINHEIRO, A. ; MEIER, M. ; DRAGUNSKI, D. C . Adsorption of Metallic ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} from Water Samples Using Brazil Nut Shell as a Low Cost Biosorbent (Galleyprof.).. In: Prof. Ajay Kumar Mishra. (Org.). *Smart Materials for Waste Water Application*, 2015.
- CHOCKALINGAM, E. SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere*, v. 62, p. 699, 2006.

COELHO G. F.; GONÇALVES Jr. A. C.; SOUSA R. F. B.; SCHWANTES D.; MIOLA A. J.; DOMINGUES C. V. R. Use of adsorption techniques utilizing agroindustrial waste in the removal of contaminants in waters. *Journal of Agronomic Sciences*, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

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.

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

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

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

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

FROIS S. R.; GRASSI M. T.; FERNANDES T. C.; BARRETO R. A. S.; ABATE G. Preconcentration of Cr(III) ions. *Química Nova*, v.34, n.3, p.462-467, 2011.

GONÇALVES Jr, A. C. Remoção de agrotóxicos de águas contaminadas por meio de adsorção em sementes de moringa oleífera. (Tese de Pós-Doutorado em Ciências Ambientais) Universidade Federal de Goiás, 2010.

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

GONÇALVES Jr., A. C., SELZLEIN, C. NACKE, H. Use of water hyacinth (*Eichornia crassipes*) dry biomass for removing heavy metals from contaminated solutions. *Acta Scientiarum. Technology*, v.31 n.1, p.103-108. 2009.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Heavy Metal Contamination in Brazilian Agricultural Soils due to Application of Fertilizers. In: Hernández-Soriano, M. C. (Org.). *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*. 1ed.Rijeka: InTech, v. 4, p. 105-135, 2014.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. 2008. 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.

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

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

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

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

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, n.1-3, p.995–1000, 2009.

IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBÁ – 2015. Indicadores de desempenho do setor nacional de árvores plantadas referentes ao ano de 2014. Disponível em: http://www.iba.org/images/shared/iba_2015.pdf. Acesso em 16 de julho de 2016.

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

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

MAHMOOD A.; MALIK R. N. Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan. *Arabian Journal of Chemistry*, v.7, n.1, p.91-99.

MENEGHEL A. P.; GONÇALVES Jr. A. C.; STREY L.; RUBIO F.; SCHWANTES D.; CASARIN J.; Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). *Química Nova*, v.36, n.8, p.1104-1110, 2013.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. *Química Nova*, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MIOLA A. J.; GONÇALVES Jr. A. C.; SCHWANTES D.; COELHO G. F.; BRAGA R.; DOS SANTOS M. G. Use of modified adsorbent with NaOH originated from *Pinus elliotti* in the removal of Cd (II) from contaminated waters. Revista SimREA, v.2, n.1, p.1-5, 2014.

NACKE, H. ; GONÇALVES Jr., A. C. ; COELHO, G. F. ; STREY, L. ; LAUFER, A. . Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on Jatropha biomass. In: Helena Bártolo; José Pinto Duarte. (Org.). Green Design, Materials and Manufacturing Processes. 1ed.Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, p. 367-372, 2013.

NETA J. J. S.; SILVA C. J.; MOREIRA G. M.; REIS C.; REIS E. L. Removal of the Reactive Blue 21 and Direct Red 80 dyes using seed residue of *Mabea fistulifera* Mart. as biosorbent. Revista Ambiente & Água, v. 7, n.1, 2012.

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

OLIVEIRA, E. A.; MONTANHERA, S. F.; ANDRADE, A. D.; NÓBREGA, J. A.; ROLLEMBERG, M. C. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. Process Biochemistry, v. 40, p. 3485, 2005.

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

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

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.

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

PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de arroz quimicamente tratada como adsorvente de baixo custo para remoção de íons metálicos (Co²⁺ e Ni²⁺). Revista Virtual Química, v.8, n.3, p.588-604, 2016.

PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal d Lavras, Lavras, p.71, 2010.

RAHMAN M. A.; HASEGAWA H.; LIM P. R. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environmental Research*, v.116 n.1, p.118-135, 2012.

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C.; DRAGUNSKI D. C.; TARLEY C. R. T.; MENEGHEL A. P.; SCHWANTES D. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead (II) removal from water. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n.1, 2015.

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C.; MENEGHEL A. P.; TARLEY C. R. T.; SCHWANTES D.; COELHO G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Science & Technology*, v.68, n.1, p.227-223, 2013.

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

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

SANTIAGO B. H. S.; FRANÇA G. H. C.; FERNADES R.; SELVAM P. V. P. Estudo de viabilidade técnico-econômica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: Estudo comparativo dos cenários de produção. *Analytica*, n.17, p.52-55, 2005.

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

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H₂SO₄ aiming the removal of Cd(II). *Revista SimREA*, v.2, n.1, p.38-41, 2014.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, A. J.; LEISMANN, E. A. V. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. *Journal of Chemistry*, v.2016, p.1-15, 2016.

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, v.1, p.433-436, 2013.

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

TAIZ, L.; ZIEGER, E. *Fisiologia Vegetal*, ed. Porto Alegre, Artmed, p.719, 2004.

TARLEY, C.R.T., FERREIRA, S.L.C., ARRUDA, M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, v. 77, p.163-175, 2004.

THEBALDI M. S.; LIMA L. A.; COLARES M. F. B.; DA SILVA A. C.; LIMA P. L. T. Dynamics of the chemical characteristics of a forest substrate exposed to irrigation. *Ciência Florestal*, v.25, n.2, p.375-384, 2015.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, p. 965, 2005.

VARMA, A. J.; CHAVAN, V. B. A study of crystallinity changes in oxidised celluloses. *Polymer Degradation and Stability*, v. 49, p. 245, 1995.

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

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

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

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

CAPÍTULO 3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS COM H_2SO_4 , H_2O_2 E NaOH EM TORTA DE CRAMBE VISANDO REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METAIS TÓXICOS

RESUMO

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar o desempenho dos adsorventes modificados oriundos da torta crambe (*Crambe abyssinica Hochst*), empregando-os na remoção dos íons metálicos de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas. Primeiramente, a torta crambe foi obtida, seca, moída e peneirada para padronização de seu tamanho de partícula. A massa de crambe obtida foi quimicamente modificada com soluções 0,1 mol L^{-1} de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH e agitação à 200 rpm e 60 °C durante 6 h, dando origem aos adsorventes C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH . Os adsorventes modificados foram caracterizados por meio da determinação da sua composição química, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), espectros de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TG e DTG) e isotermas de BET e BJH. Após esta etapa foram realizados os testes de adsorção com o intuito de determinar as melhores condições de pH e massa de adsorvente, para tal foi utilizado um delineamento central composto rotacional (DCCR) com 12 ensaios nas faixas de 200 a 1200 mg de massa adsorvente e pH da solução monoelementar metálica (Cd, Pb e Cr) de 3,00 à 7,00. Estudos cinéticos também foram desenvolvidos, por meio da avaliação do tempo de contato entre o adsorvente/adsorvato para o processo de remediação de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes de crambe. Os resultados cinéticos foram avaliados por meio da aplicação dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Estudos de equilíbrio de adsorção foram desenvolvidos, por meio de isotermas de adsorção as quais foram linearizadas por Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Por meio de testes de temperatura foram determinados parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS). Os resultados relativos a caracterização dos adsorventes modificados sugerem que as soluções modificantes ocasionaram transformação da superfície dos adsorventes, resultando em materiais com superfície heterogênea e irregular, lembrando a formas esponjosas, além de sugerirem a ocorrência de novos grupamentos funcionais tais como grupos carboxílicos. Ocorreu alteração quanto ao pH_{PCZ} dos adsorventes em relação ao C. *in natura* (5,67), a citar: C. H_2O_2 6,00; C. H_2SO_4 3,16; C. NaOH 8,03, novamente evidenciando a ocorrência de transformações na superfície da biomassa de crambe. Os resultados demonstram que os adsorventes a base de crambe não sofrem grandes variações na faixa de pH testada (3,00 à 7,00) sendo tal resultado excelente pois demonstra a ampla adaptabilidade dos adsorventes desenvolvidos. Os testes cinéticos ilustram que o tempo de equilíbrio para remediação de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) é rápida (40 minutos). Destaca-se o adsorvente C. NaOH , que apresentou elevada capacidade de adsorção de Cd(II) e Cr(III), com valores 38% e 51%, respectivamente para Cd(II) e Cr(III), superiores aos valores do biossorvente (C. *in natura*). Pelos resultados obtidos pode-se concluir que a torta de crambe modificada apresenta-se como excelente material adsorvente, renovável, de alta disponibilidade e baixo custo, sendo uma alternativa atraente para a indústria, mediante sua utilização em sistemas de tratamento avançados, para a remoção de metais como Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Palavras-chave: Adsorventes modificados, biomassa modificada, tratamento avançado de água, *Crambe abyssinica*.

CHAPTER 3. CHEMICAL MODIFICATIONS WITH H₂SO₄, H₂O₂ AND NaOH IN CRAMBE PIE AIMING THE REMEDIATION OF WATERS CONTAMINATED WITH TOXIC METALS

ABSTRACT

This current research evaluated the performance of modified adsorbents resulting from the crambe pie (*Crambe abyssinica Hochst*) using them in the removal of metal ions Cd(II), Pb(II) and Cr(III) from contaminated water. First, crambe pie was obtained, dried, ground and sieved to standardize their particle size. The crambe mass obtained was chemically modified with solutions 0.1 mol L⁻¹ H₂O₂, H₂SO₄ and NaOH and stirring at 200 rpm and 60 °C for 6 h, giving rise to adsorbents C. H₂O₂, C. H₂SO₄ and C. NaOH. The modified adsorbents were characterized by determining their chemical composition, point of zero charge (pH_{PZC}), infrared spectra (IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG and DTG) BET and BJH isotherms. After this step, adsorption tests were carried out in order to determine the best conditions of medium pH and adsorbent mass, to this end was used a central composite design (CCD) with 12 trials in the ranges of 200-1200 mg of adsorbent mass and pH of the metal monoelementar solution (Cd, Pb and Cr) of 3.00 to 7.00. Kinetic studies have also been developed, by assessing the contact time between adsorbent/adsorbate for the remediation process of Cd(II), Pb(II) and Cr(III). The kinetic results were evaluated by the application of linear models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. Adsorption equilibrium studies were developed by dsorption isotherms, which were linearized by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). Through temperature tests were determined thermodynamic parameters (AH, ΔG e ΔS). The results for the characterization of the modified adsorbents suggest that the modifying solutions resulted in transformation of the adsorbents surface, resulting in materials with heterogeneous and irregular surface, resembling spongy forms and also suggest the occurrence of new functional groups such as carboxylic groups. Change occurred in the pH_{PZC} of adsorbents in relation to C. *in natura* (5.67), quoting: C. H₂O₂ 6.00; C. H₂SO₄ 3.16; C. NaOH 8.03, once again evidencing the occurrence of surface changes. The results show that the adsorbents of crambe do not suffer large variations in its efficiency due to pH range (3.00 to 7.00) being this an excellent result because it demonstrates the wide adaptability of the developed materials. Kinetic tests illustrate that the equilibration time for remediation of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) is fast (40 minutes). It stands out the adsorbent C. NaOH, which showed high adsorption capacity of Cd(II) and Cr(III) with values 38% and 51% respectively for Cd(II) and Cr(III), higher values comparing to biosorbent (C. *in natura*). By the obtained results it can be concluded that crambe pie modified presents itself as an excellent adsorbent material, renewable, high availability and low cost, being an attractive alternative to the industry through its use in advanced treatment systems for removal metals such as Cd(II), Pb(II) and Cr(III).

Key-words: Modified adsorbents, modified biomass, residual biomass, advanced water treatment, *Crambe abyssinica*.

1 INTRODUÇÃO

A atividade agrícola intensiva vem se expandido dia após dia, atingindo novos ecossistemas, e, conseqüentemente, comprometendo a dinâmica natural do meio ambiente. A utilização de fertilizantes e agrotóxicos cresce em função da admirável quantidade de cultivos no mundo. O aumento dos cultivos favorece a produção de grãos e de alimentos em geral, porém, algumas conseqüências estão atreladas a este avanço, como a persistência de alguns insumos nos solos após a colheita, como defensivos e metais pesados tóxicos provenientes de fertilizantes (GONÇALVES Jr. et al. 2011).

O crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas, sendo uma característica marcante dessa cultura o teor de óleo não comestível encontrado nas sementes que podem alcançar 36 a 38%. Essa característica, associada as facilidades do cultivo, sugerem a cultura como uma boa fonte para complementar a matriz de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis como o biodiesel (PITOL et. al., 2010). A cultura do crambe expressa um potencial produtivo de 1.000 e 1.500 quilos por hectare, sendo tolerante a secas e geadas depois de estabelecida e com elevada precocidade, sendo essas as principais vantagens da cultura (PITOL, 2008).

Atualmente, a ênfase em energias renováveis fomenta o mercado dos biocombustíveis, elevando, assim, a demanda por matérias primas que possam compor os biocombustíveis como o crambe. Os subprodutos oriundos da extração do óleo das sementes de crambe, comumente chamada de torta, são materiais de alta disponibilidade em indústrias de processamento destes grãos. O fato desta torta não poder ser usada na alimentação animal de não ruminantes é devido a presença de substâncias chamadas de glucosinolatos que ocasionam danos no sistema digestório. Contudo, recentemente, a utilização deste subproduto vem sendo estudada como material adsorvente para remoção de íons metálicos em efluentes contaminados.

A agricultura é umas das grandes responsáveis pela contaminação de corpos hídricos com íons metálicos. Os principais liberadores de metais são os fertilizantes (Cd, Cr, Pb e Zn), os pesticidas (Cu, Pb, Mn e Zn), além dos dejetos da produção em grade escala de bovinos, suínos e aves (Cu, As e Zn) (GONÇALVES Jr et al., 2014).

Os metais lançados no solo, são lixiviados para os rios, pela erosão laminar ou pelo escoamento de águas superficiais provenientes das chuvas, quando presentes no meio aquático apresentam forma livre ou iônica, o que facilita sua acumulação nos tecidos, principalmente dos peixes.

A principal forma de introdução de metais como Cd(II), Pb(II) e Cr(III) no ambiente é via contaminação de corpos d'água por atividades antropogênicas, tais como: despejo de efluentes municipais, atividades de metalurgia e mineração, lixiviação de agrotóxicos, dentre outros (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014).

Cabe salientar ainda, que o sistema de cultivo convencional, onde a ausência da rotação de culturas é uma característica marcante, pode permitir a percolação ou escoamento superficial de metais e, conseqüentemente, contaminar os lençóis freáticos e rios, acarretando em danos altamente prejudiciais à saúde humana, vegetal e animal.

A contínua necessidade de se controlar os níveis de poluentes emitidos tem levado a um melhor estudo dos processos que possibilitam a diminuição da concentração de contaminantes em níveis toleráveis atribuídos pela legislação vigente, como os tratamentos por adsorção (VASCONCELOS et al., 2007), que referem-se ao acúmulo de alguma substância em uma dada interface.

A finalidade de adsorventes para uso industrial é de separar ou purificar uma determinada espécie química. Diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para remoção de resíduos orgânicos ou inorgânicos (AKLIL et al., 2004), sendo o carvão ativado um dos mais amplamente utilizados.

Materiais alternativos como subprodutos e resíduos de processos agroindustriais tem sido avaliados devido a sua alta disponibilidade, acessibilidade e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (VALDMAN et al., 2001), principalmente pois os custos de produção do carvão são bastante elevados, quando considera-se o tratamento de grandes quantidades de efluente (HSU, 2009).

Diferentes tipos de biomassa, como subprodutos agrícolas e madeiras, algas, bactérias, fungos, entre outros, também têm a capacidade de reter íons metálicos, por meio da adsorção, levando vantagem sobre as resinas comerciais ou carvões ativados, por serem viáveis do ponto de vista técnico/econômico (DI CAPRIO et al., 2014).

Tais biomassas, quando tratadas quimicamente com soluções de reagentes químicos, tais como ácidos ou bases, podem eventualmente aumentar o número de sítios ativos, elevando, desta forma, a capacidade de adsorção de contaminantes, por meio de um tratamento de baixo custo (MIOLA et al., 2014; SCHWANTES et al., 2014).

Desta forma, a procura por novos materiais adsorventes está focada em biomassas residuais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis, merecendo destaque neste cenário os resíduos sólidos (torta) da indústria de produção de biodiesel.

O objetivo da presente pesquisa foi de avaliar o potencial do uso da torta de crambe como adsorvente modificado quimicamente na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de meios aquosos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo e obtenção dos adsorventes modificados

Os materiais biossorventes utilizados nesse estudo foram produzidos a partir da moagem, secagem e trituração de sementes de crambe, sendo, também, realizada a extração de óleo em sistema soxhlet, por meio de extrator químico (n-hexano) (IUPAC, 1988), conforme ocorre na agroindústria.

Após extraído todo o óleo da torta de crambe, esta foi seca a 60°C por 48 h, afim da retirada completa de todo o n-hexano, este material foi novamente moído e peneirado a fim de separar a fração entre 14 e 65 mesh, para padronização das partículas do adsorvente.

Foram realizadas modificações químicas a matéria prima (torta de crambe), visando aumentar características favoráveis à adsorção de metais, tais como área de contato superficial, porosidade, número de sítios de adsorção, energia de sorção dos sítios, entre outros.

Para tal foram testadas três modificações químicas com reagentes químicos distintos, realizando lavagens nos materiais adsorventes com soluções 0,1 mol L⁻¹ de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH (DOS SANTOS et al., 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; ARGUN e DURSUN, 2006).

Desta forma, foram preparadas soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, H₂O₂ e H₂SO₄, sendo adicionados 70 mL de solução em cada erlenmeyers de 125 mL, contendo 7,0 g de material *in natura*.

Os erlenmeyers eram acomodados em agitador termostatizado à 60°C, durante 6 horas. Posteriormente, os adsorventes agora modificados foram lavados abundantemente com água destilada, a fim de promover a remoção dos reagentes residuais ainda presentes no material.

Assim, foram avaliadas três modificações químicas aplicadas a torta de crambe, totalizando 3 adsorventes modificados: C. *in natura* (não modificado, ou seja, o biossorvente), C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH.

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III) foram preparadas a partir de sais de nitrato de cádmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. P.A. $\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich], nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich] e nitrato de cromo [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich]. A partir de uma solução monoelementar de 1000 mg L^{-1} foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada estudo, a qual foi tamponada nos valores de pH avaliados, mediante adição de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os experimentos e análises de adsorção foram realizadas em Marechal Cândido Rondon, no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), *campus* de Marechal Cândido Rondon.

2.2 Caracterização dos adsorventes estudados

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

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, que se refere ao pH no qual a resultante das cargas superficiais do adsorvente é nula, foi determinado de acordo com Mimura et al. (2010).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para efetuar a caracterização da estrutura molecular dos materiais a partir da análise dos modos vibracionais relacionados aos grupos funcionais presentes nos adsorventes. Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr e analisadas utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

A morfologia de todos os materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEO JSM 6360-LV equipado com microscopia de energia dispersiva. Para análise, as amostras foram dispersas em fita dupla face

revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm) utilizando equipamento Bal-Tec SDC Sputtern Coatter (New York, EUA).

Cabe salientar ainda, que foram realizadas determinações termogravimétricas das amostras de adsorventes modificados. A termogravimetria permite analisar a perda de massa, com o aumento da temperatura das redes, fornecendo informações sobre as faixas limites de temperatura de uso das mesmas. A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, em que os materiais foram aquecidos a uma temperatura que variou entre 30 °C à 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

Além destas análises, também foi realizada a determinação da porosidade dos adsorventes modificados, por meio de análise em BET. A determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros dos materiais indica a acessibilidade dos analitos ao interior da rede adsorvente. A análise de superfície, tamanho e volume do poro foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 200°C, sob vácuo, por, aproximadamente, 4 horas. Posteriormente, foi realizado o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio. A superfície, tamanho e volume dos poros foram calculados utilizando o padrão Brunauer, Emmett E Teller (BET) e o tamanho de poros foi obtido utilizando-se o método Barrett - Joyner-Halenda (BJH).

2.3 Estudos da massa adsorvente e pH da solução no processo adsorativo

Posterior a estes testes que visavam a caracterização dos materiais adsorventes, foram realizados estudos de adsorção. Para teste dos adsorventes, quanto a sua capacidade de adsorção mediante contato com soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III), foram preparadas soluções a partir de sais de nitrato de cádmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich], nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich] e nitrato de cromo [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich].

Para avaliar a influência da massa de adsorvente modificada e o pH das soluções de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), realizou-se estudo em conjunto (estudo multivariável), pois testes de massa e pH univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados. Para tanto, foi utilizado um Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) que permite determinar a influência de cada uma das

variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS et al., 2010). Foram avaliadas as massas dos adsorventes no intervalo de 250 a 1250 mg, enquanto que o pH foi avaliado no intervalo 3,00 a 7,00.

A Tabela 1 demonstra a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH, para cada configuração massa (mg) *versus* pH testado.

Tabela 1. Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR, com quadruplicata no ponto central

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

X₁: codificação para a variável massa; X₂: codificação para a variável pH.

Foram adicionados 50 mL de cada solução monoelementar contendo Cd(II), Pb(II) ou Cr(III) em erlenmeyers de 125 mL, com as massas dos adsorventes modificados (conforme a Tabela 1), sendo estes posteriormente dispostos em sistema Dubnoff termostatizado com agitação constante à 200 rpm. Após a realização do processo sortivo em sistema Dubnoff, as amostras foram filtradas e alíquotas retiradas para determinação das concentrações dos metais por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Após os testes de batelada ter sido realizados, as soluções foram filtradas com auxílio de papéis filtro qualitativos para a separação dos adsorventes da solução líquida. Posteriormente, as amostras foram filtradas e alíquotas foram retiradas para determinação das concentrações dos metais por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 1).

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

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

Os resultados obtidos nos testes supracitados foram tabulados e avaliados, segundo análise multivariada, com auxílio do programa Statistica 5.0.

2.4 Efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

Com a quantidade de massa definida em 200 mg, assim como o pH de 5,00, as respectivas massas foram acondicionadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares na concentração de 10 mg L^{-1} .

Mantendo as condições físico-químicas já citadas, foram realizados os testes para a avaliação do efeito do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, para posterior avaliação das quantidades de metal adsorvidas. Os tempos estipulados foram de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min.).

Os resultados obtidos foram submetidos a avaliação pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

A equação linear de pseudo-primeira ordem é baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação e na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 2) é denominado de pseudo-primeira ordem.

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

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

O modelo citado acima 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 pseudo-primeira ordem é verificada, quando se obtém uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$, em função de t (HO e McKAY, 1999).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 3) 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).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t \quad (3)$$

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

Já o modelo cinético de Elovich (Equação 4) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e McKay (2004) este modelo é empregado com grande frequência para descrever a quimissorção de gases a sólidos.

$$Q_{eq} = a + b \ln t \quad (4)$$

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

A equação de difusão intrapartícula (Equação 5), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

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).

2.5 Estudos da concentração inicial do adsorvato no processo adsorativo

Também foram realizados estudos visando a construção de isotermas. Para tal foram utilizadas as condições ótimas previstas anteriormente, estudando-se agora o efeito de concentrações iniciais crescentes para os metais em solução (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L^{-1}). Cabe salientar que as condições ótimas previstas em estudos anteriores foram utilizadas, sendo essa massa adsorvente de 200 mg, pH da solução monoelementar (Cd, Pb ou Cr) de 5,00, e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 40 minutos. Assim como nos processos anteriores, a velocidade de agitação foi mantida constante a 200 rpm em sistema Dubnoff termostatizado, a 25°C.

Os resultados obtidos foram analisados pelos modelos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R, os quais serão descritos a seguir.

O modelo matemático de Langmuir é expresso em sua forma linear pela Equação 6 (NJOKU et al., 2011).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (6)$$

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

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretada pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

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

O modelo matemático de Freundlich (Equação 8) descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

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

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.

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 9) 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 11) (FAROOQ et al., 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

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

no qual, Q_{eq} é a quantidade adsorvida por unidade de massa 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 10). A Equação 11 ilustra a estimativa da energia de adsorção ' E ' (KJ mol^{-1}).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (10) \quad E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

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

2.6 Efeito da temperatura no processo adsorptivo (termodinâmica)

A fim de avaliar o efeito da temperatura sob o processo de adsorção foram realizados testes em diferentes condições de temperatura da solução (15, 30, 45 e 60 °C). Para tal, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 200 mg dos materiais adsorventes, acrescidos de 50 mL de solução contaminante, na concentração de 50 mg L⁻¹, mantendo os demais parâmetros físico-químicos das etapas anteriores constantes, tal como: pH 5,00 e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 40 min.

Os resultados obtidos foram avaliados mediante modelos lineares para determinação dos parâmetros termodinâmicos: ΔG , ΔH e ΔS , sendo tais parâmetros obtidos pelas equações listadas abaixo.

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem do sistema, após o processo de adsorção (AKSU e İŞOĞLU, 2005).

Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 12 e 13 (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008).

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

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

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

2.7 Dessorção/Eluição em meio ácido

O processo de dessorção ou eluição em meio ácido (Equação 14) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado com ácidos fortes, em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (14)$$

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

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

Na Tabela 2 são apresentados os valores referentes aos teores dos elementos constituintes dos adsorventes *C. in natura*, *C. H₂O₂*, *C. H₂SO₄* e *C. NaOH*.

Tabela 2. Teores médios dos elementos químicos dos adsorventes *in natura* e modificados com NaOH, H₂SO₄ e H₂O₂ 0,1 mol L⁻¹

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	g kg ⁻¹			mg kg ⁻¹						
<i>C. in natura</i>	6,00	15,00	3,40	8,00	56,00	51,60	921,00	0,10	15,30	<LQ
<i>C. H₂O₂</i>	2,37	9,84	2,04	7,70	55,90	43,10	813,60	0,10	10,00	<LQ
<i>C. H₂SO₄</i>	1,54	2,36	0,68	6,00	28,00	6,90	187,20	<LQ	5,40	<LQ
<i>C. NaOH</i>	5,84	14,15	3,34	5,80	46,10	51,40	894,90	0,10	15,30	<LQ

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

Observa-se, na Tabela 2, que as soluções 0,1 mol L⁻¹ de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH foram efetivas para extração de alguns elementos constituintes da biomassa, pois na Tabela 2 evidencia-se a diminuição da concentração dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd e Pb, que foram extraídos da biomassa pelos tratamento aplicados.

Na Figura 1 são apresentados os valores obtidos para o pH_{PCZ}, ou ponto de carga zero dos adsorventes: *C. in natura* (RUBIO et al., 2015), *C. H₂O₂*, *C. H₂SO₄* e *C. NaOH*.

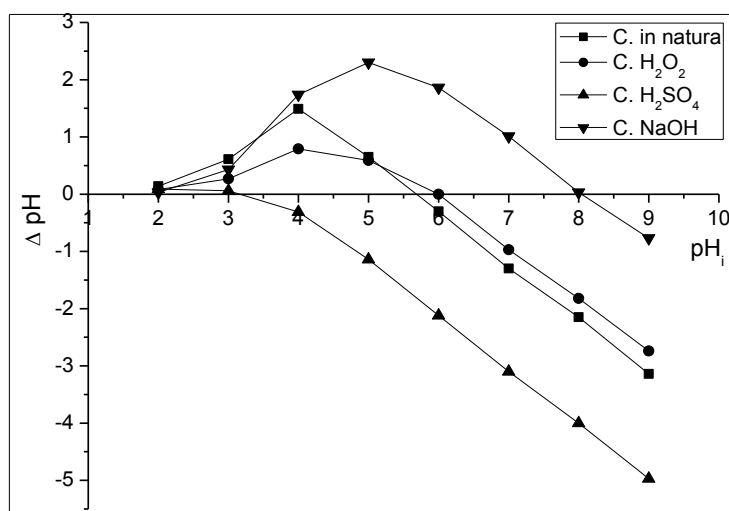


Figura 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes *in natura* (RUBIO et al., 2015) e adsorventes modificados de torta de crambe.

Observa-se, na Figura 1, os seguintes valores de pH_{PCZ} para cada adsorvente estudado: C. *in natura* 5,67 (RUBIO et al., 2015); C. H_2O_2 6,00; C. H_2SO_4 3,16; e C. NaOH 8,03. Tal resultado indica novamente que as soluções de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram suficientes para ocasionar modificações químicas à biomassa da torta de crambe *in natura*, pois a Figura 1 ilustra que os adsorventes resultantes diferem entre si quanto ao ponto de carga zero, ou seja, quanto a sua distribuição de cargas elétricas superficiais.

Na Figura 2 são apresentados os espectros de infravermelho para os adsorventes *in natura* e modificados a base de torta de crambe.

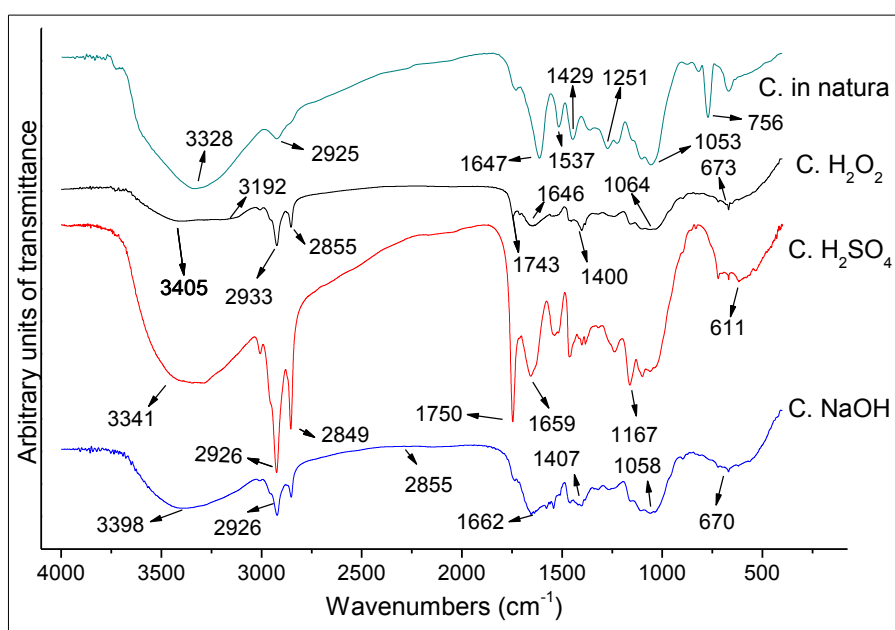


Figura 2. FT-IR para adsorventes C. *in natura* (RUBIO et al., 2015) e C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH.

Por meio dos espectros em infravermelho é possível observar estiramentos vibracionais em 3192 a 3405 cm^{-1} , 2933 a 2849 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 1662 a 1743 cm^{-1} , 1537 a 1400 cm^{-1} , 1251 a 1167 cm^{-1} , 1064 a 1053 cm^{-1} , 611 a 673 cm^{-1} e 756 cm^{-1} .

Em um primeiro momento, observa-se que, ao sobrepor os espectros de infravermelho do material *in natura* (C. *in natura*) com os materiais modificados (C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH) fica evidente que muitos dos grupamentos existentes no material *in natura* também estão presentes nos adsorventes modificados, demonstrando que o material modificado apresenta muitos dos mesmos grupamentos funcionais do seu precursor.

Entretanto, também observam-se novos grupamentos antes não vistos no material *in natura*, como as bandas ilustradas em 2926 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} , 3192 cm^{-1} e 1743 cm^{-1} , nos adsorventes modificados.

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias referentes aos adsorventes *C. in natura* (Figura 3a), *C. H₂O₂* (Figura 3b), *C. H₂SO₄* (Figura 3c) e *C. NaOH* (Figura 3d), nas aproximações de 6000, 1600, 1600 e 1600 vezes, respectivamente.

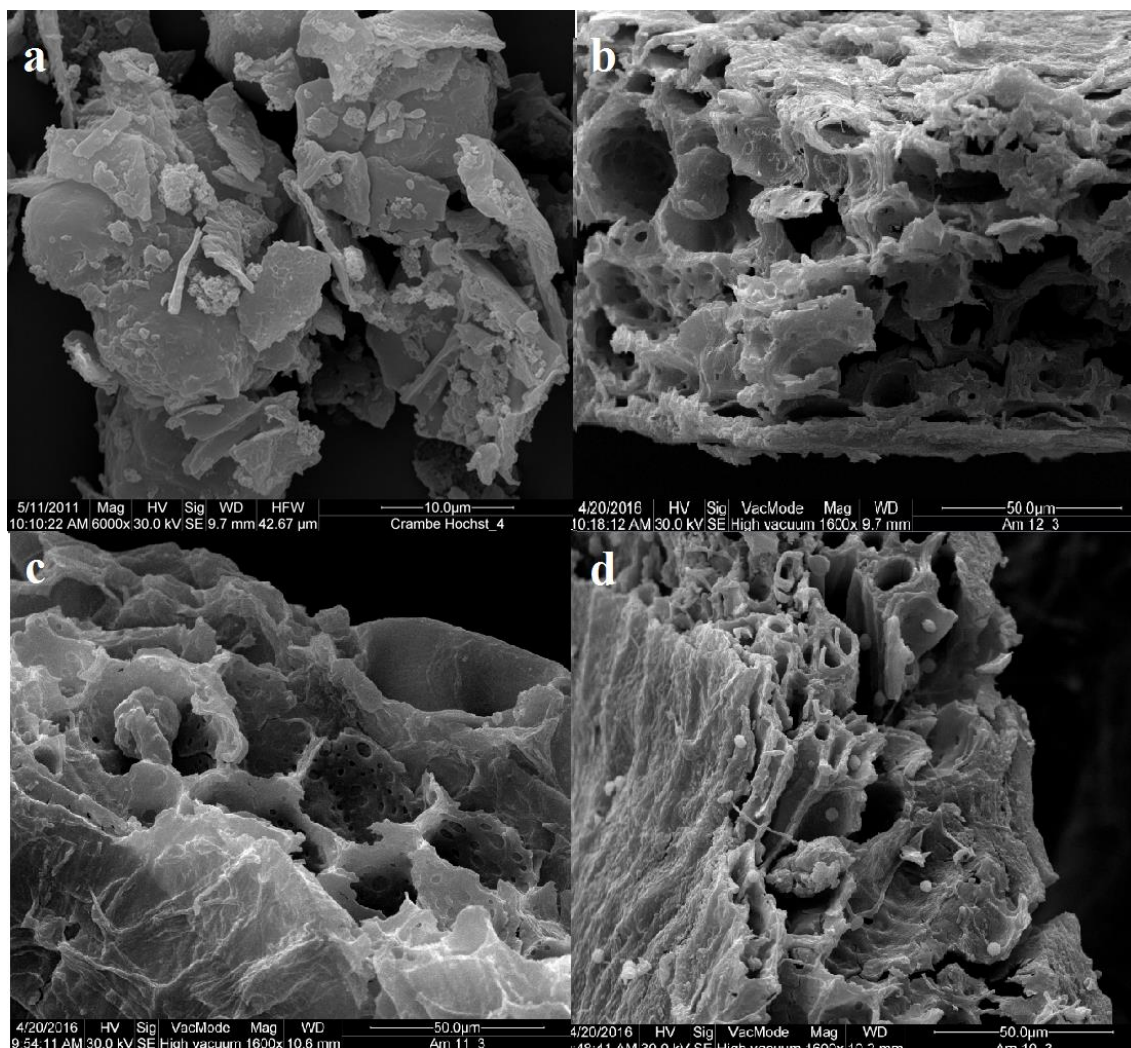


Figura 3. MEV dos adsorventes *C. in natura* (a) (RUBIO et al., 2015), *C. H₂O₂* (b), *C. H₂SO₄* e *C. NaOH* em 6000, 1600, 1600 e 1600 vezes, respectivamente

Observa-se, na Figura 3, que os adsorventes modificados apresentam superfície diferenciada do material *C. in natura* (Figura 3a), entretanto, ainda lembrando algumas características do seu precursor.

Na Figura 4 são apresentados as curvas de TG e DTG para os adsorventes modificados a partir de torta de crambe.

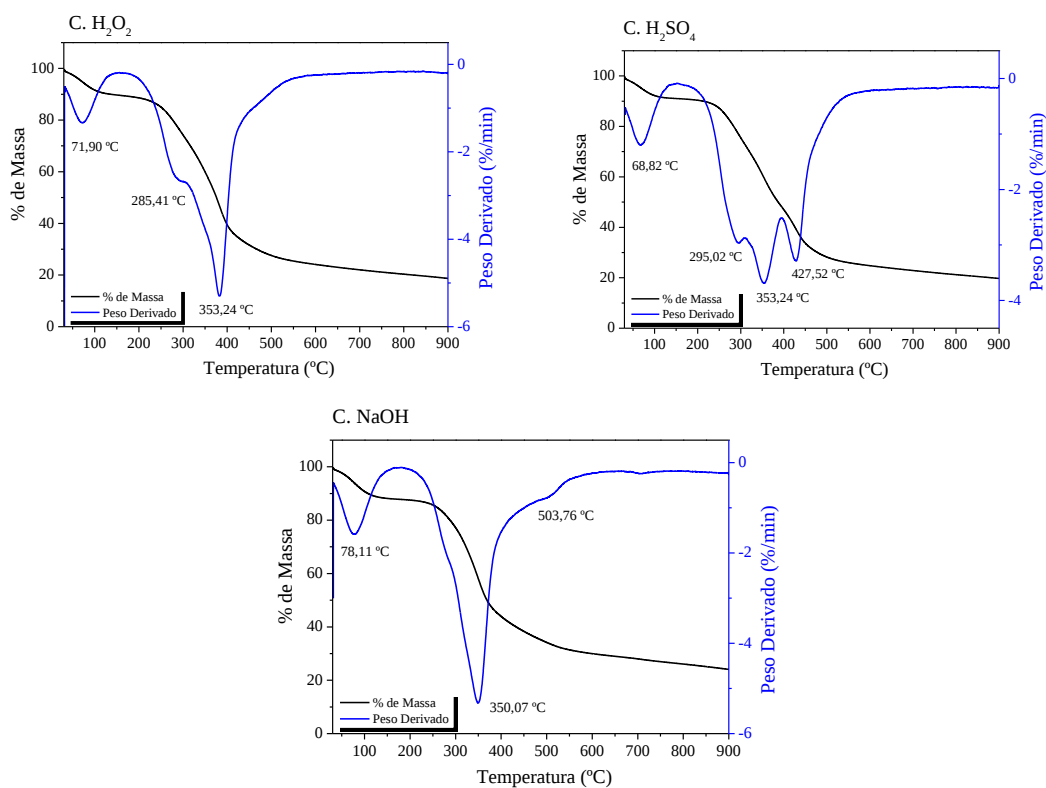


Figura 4. Curvas de TG e DTG para os adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH.

Os resultados obtidos na Figura 4 demonstraram que ocorreram deslocamentos quanto as temperaturas de decomposição térmica entre os adsorventes modificados (C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH) em três eventos, sugerindo que as modificações ocasionaram diferenças entre os materiais adsorventes.

Na Figura 5 são apresentadas as isotermas de BET, que são empregadas para determinação da área superficial específica dos adsorventes modificados, bem como volume e diâmetro de poro.

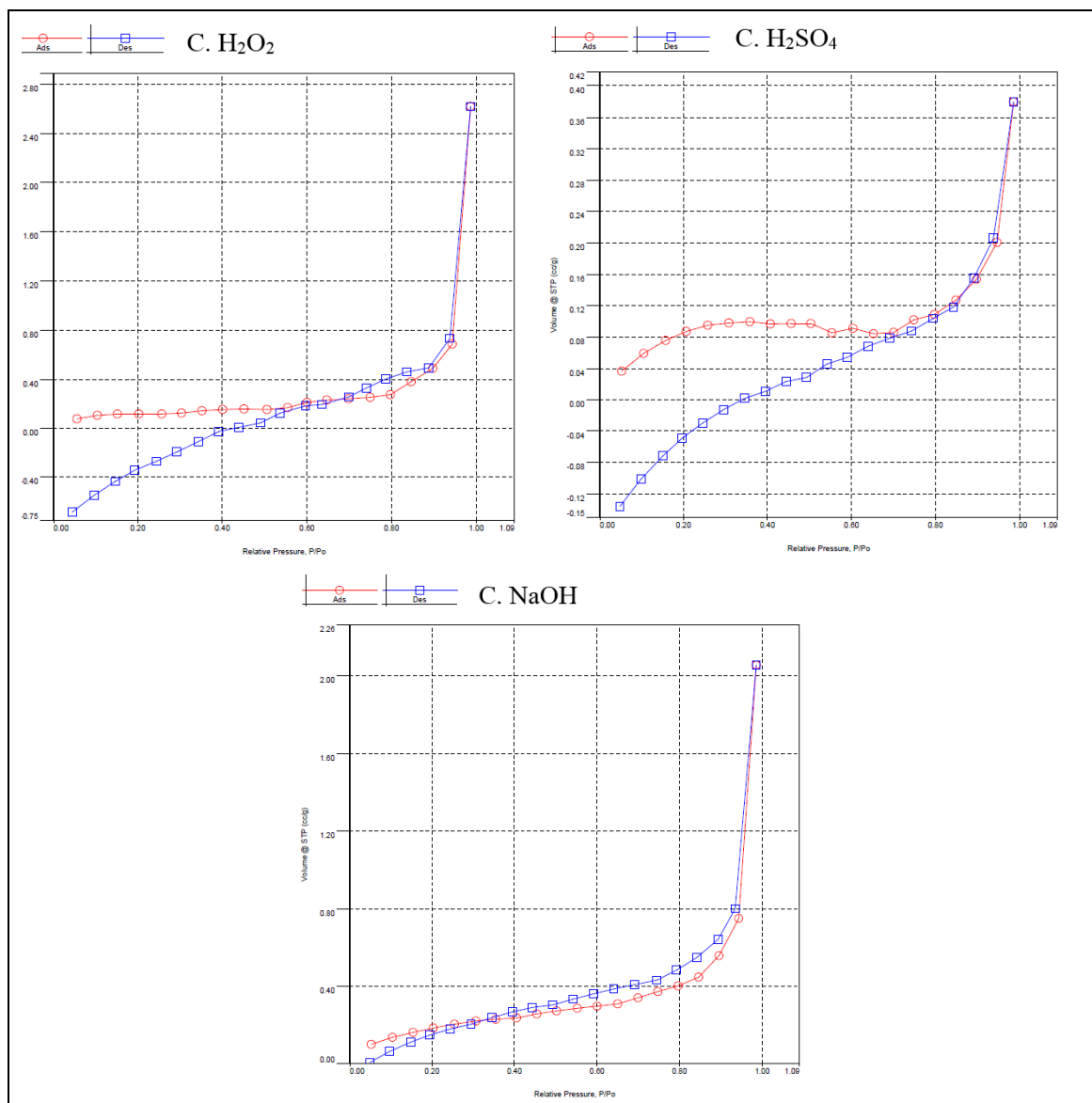


Figura 5. Isotermas de BET (adsorção e dessorção) para os adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH.

As isotermas de BET obtidas (Figura 5) assemelham-se, pela classificação, à isotermas do tipo II, que são as mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos ou pouco porosos.

O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo p/p_0 , representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo p/p_0 , representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície — o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada. Os parâmetros área superficial, volume de poro e diâmetro de poro são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados texturais dos adsorventes de torta de crumbe modificados

Parâmetros	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH
Área superficial (m ² g ⁻¹)	0,39	0,35	0,74
Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,0041	0,0005	0,0030
Diâmetro de poro (nm)	2,459	3,884	1,724

3.2 Estudos envolvendo massa adsorvente e pH do meio

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para os níveis propostos pelo Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) para as variáveis: massa adsorvente *versus* pH da solução *versus* quantidade adsorvida no equilíbrio.

Tabela 4. Matriz de planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central e valores médios da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para adsorventes *in natura* e modificados quimicamente com soluções de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH

Ensaio	Variáveis		Q _{eq} (mg g ⁻¹) Cd(II)				Q _{eq} (mg g ⁻¹) Pb(II)				Q _{eq} (mg g ⁻¹) Cr(III)			
	Massa (mg)	pH	C. <i>in natura</i>	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. <i>in natura</i>	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. <i>in natura</i>	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH
1	396,39	3,60	0,912	1,184	1,042	0,950	1,152	1,142	1,136	0,956	0,651	1,129	0,747	0,818
2	1103,61	3,60	0,323	0,426	0,357	0,341	0,411	0,404	0,409	0,330	0,227	0,396	0,288	0,199
3	396,39	6,40	0,919	1,210	1,032	0,988	1,141	1,127	1,151	0,909	1,166	0,760	0,940	0,355
4	1103,61	6,40	0,321	0,424	0,350	0,356	0,410	0,405	0,422	0,325	0,424	0,281	0,315	0,071
5	750,00	5,00	0,473	0,634	0,529	0,527	0,612	0,595	0,623	0,476	0,450	0,563	0,559	0,286
6	250,00	5,00	1,479	1,926	1,645	1,586	1,802	1,744	1,880	1,447	1,263	1,718	1,745	1,118
7	750,00	7,00	0,465	0,635	0,532	0,516	0,610	0,603	0,624	0,490	0,633	0,493	0,502	0,428
8	1250,00	5,00	0,278	0,378	0,310	0,307	0,363	0,359	0,375	0,283	0,274	0,335	0,333	0,181
9	750,00	3,00	0,472	0,632	0,541	0,438	0,605	0,609	0,629	0,479	0,415	0,604	0,204	0,481
10	750,00	5,00	0,478	0,633	0,529	0,529	0,608	0,604	0,632	0,476	0,444	0,573	0,563	0,290
11	750,00	5,00	0,482	0,633	0,537	0,519	0,607	0,594	0,632	0,472	0,449	0,576	0,563	0,325
12	750,00	5,00	0,472	0,631	0,532	0,523	0,608	0,602	0,628	0,479	0,444	0,575	0,573	0,326

Os resultados apresentados na Tabela 4 foram submetidos a análise de variância (ANOVA) (Tabela 5), a fim de evidenciar se há ou não diferença significativa para os parâmetros avaliados, no que diz respeito aos adsorventes C. *in natura*, C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH, na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de soluções contaminadas.

Tabela 5. Resumo da análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência das massas de crumbe e pH da solução na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), para os adsorventes *in natura* e modificados com H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH

FV	GL	Cd(II)				Pb(II)				Cr(III)			
		C. <i>in natura</i>	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. <i>in natura</i>	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. <i>in natura</i>	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH
Massa (L)	1	1,039**	1,741**	1,323**	1,162**	1,537**	1,461**	1,605**	1,020**	0,822**	1,253**	1,187**	0,620**
Massa (Q)	1	0,224**	0,366**	0,275**	0,250**	0,310**	0,286**	0,324**	0,215**	0,151**	0,233**	0,272**	0,097
pH (L)	1	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,129	0,051	0,051	0,055
pH (Q)	1	0,002	0,002	0,001	0,008	0,001	0,000	0,004	0,000	0,006	0,015	0,119	0,004
Massa x pH	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,016	0,006	0,028
Resíduo	6	0,006	0,010	0,006	0,007	0,008	0,006	0,012	0,004	0,004	0,020	0,023	0,021
Total	11												

Foi encontrada diferença significativa (Tabela 5), em nível de 1% de significância, em todos os adsorventes estudados para a fonte de variação massa, tanto nos modelos linear quanto quadrático. Cabe salientar que o adsorvente C. NaOH para remoção de Cr(III) apresentou diferença estatística, em nível de 1% de probabilidade, para a fonte de variação massa, apenas no modelo linear.

Tais resultados demonstram que os adsorventes C. *in natura*, C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH dependem intimamente da quantidade de adsorvente disponível, não dependendo do pH do meio (na faixa estudada).

Na Figura 6 (a, b e c) são ilustradas as superfícies de resposta para a adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes C. *in natura*, C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH.

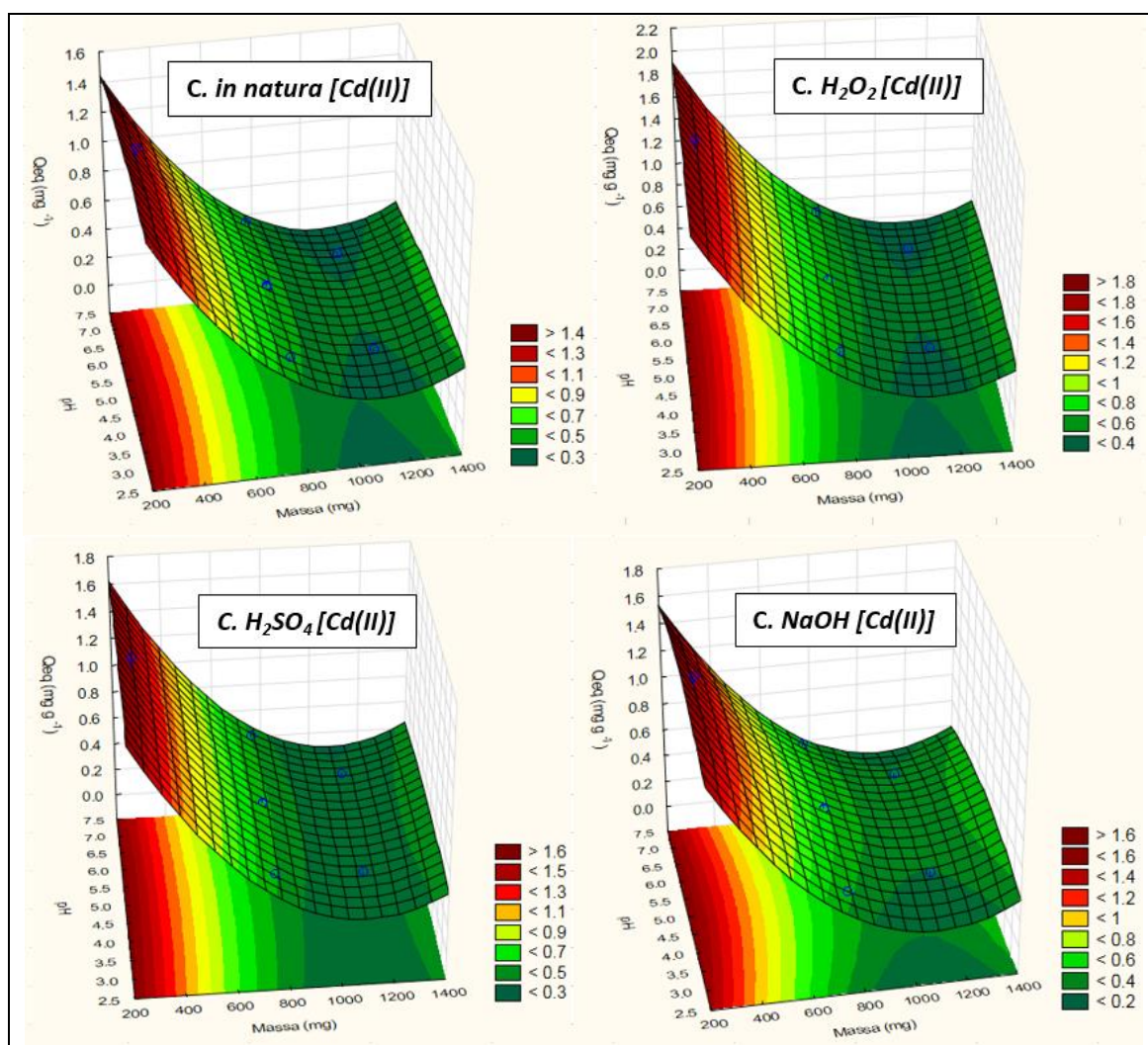


Figura 6a. Superfícies de resposta para o efeito da massa adsorvente a base de crambe *in natura* e modificado *versus* pH da solução contaminante *versus* quantidade adsorvida de Cd(II) no equilíbrio.

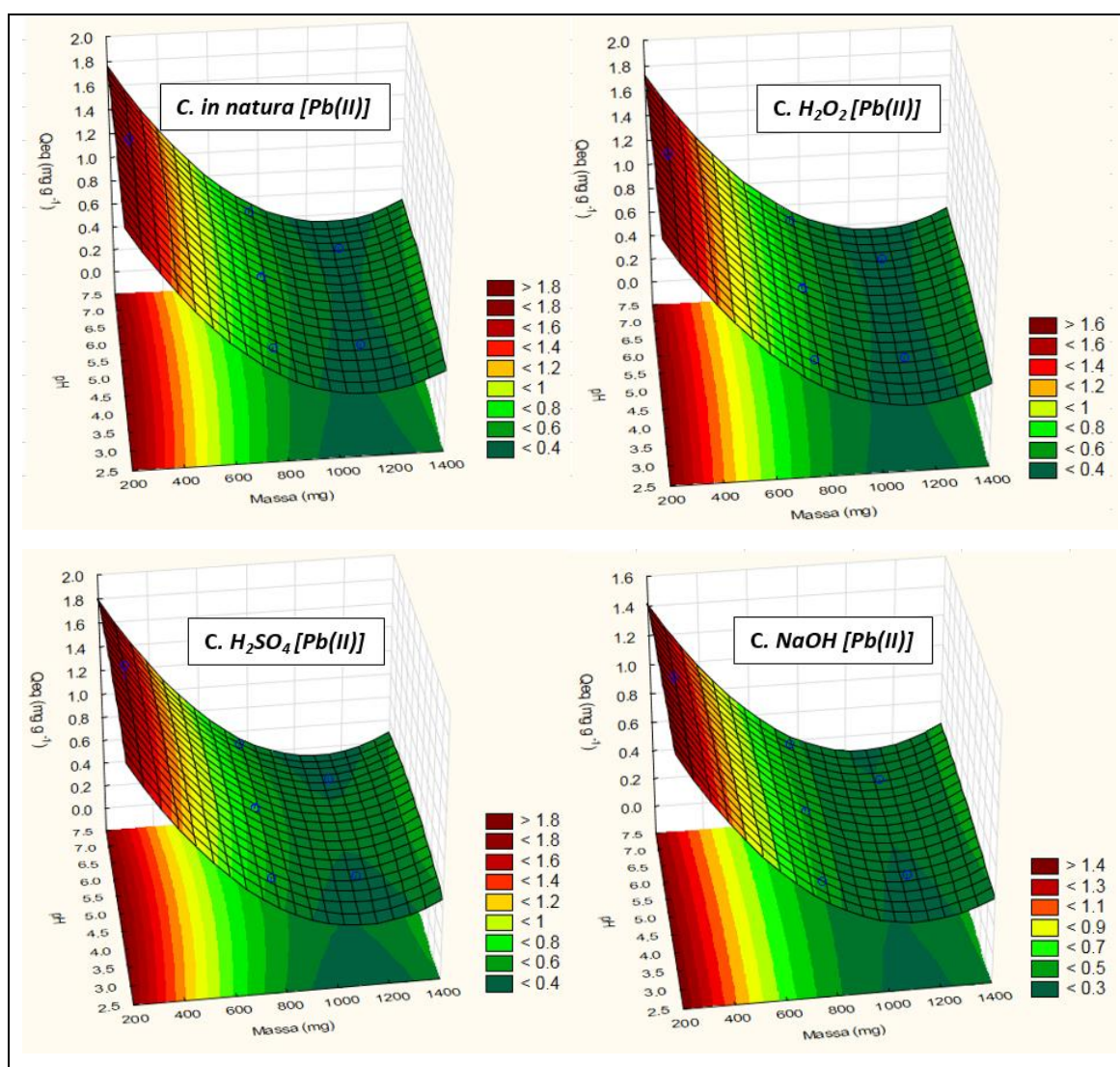


Figura 6b. Superfícies de resposta para o efeito da massa adsorvente a base de *crambe in natura* e modificado versus pH da solução contaminante *versus* quantidade adsorvida de Pb(II) no equilíbrio.

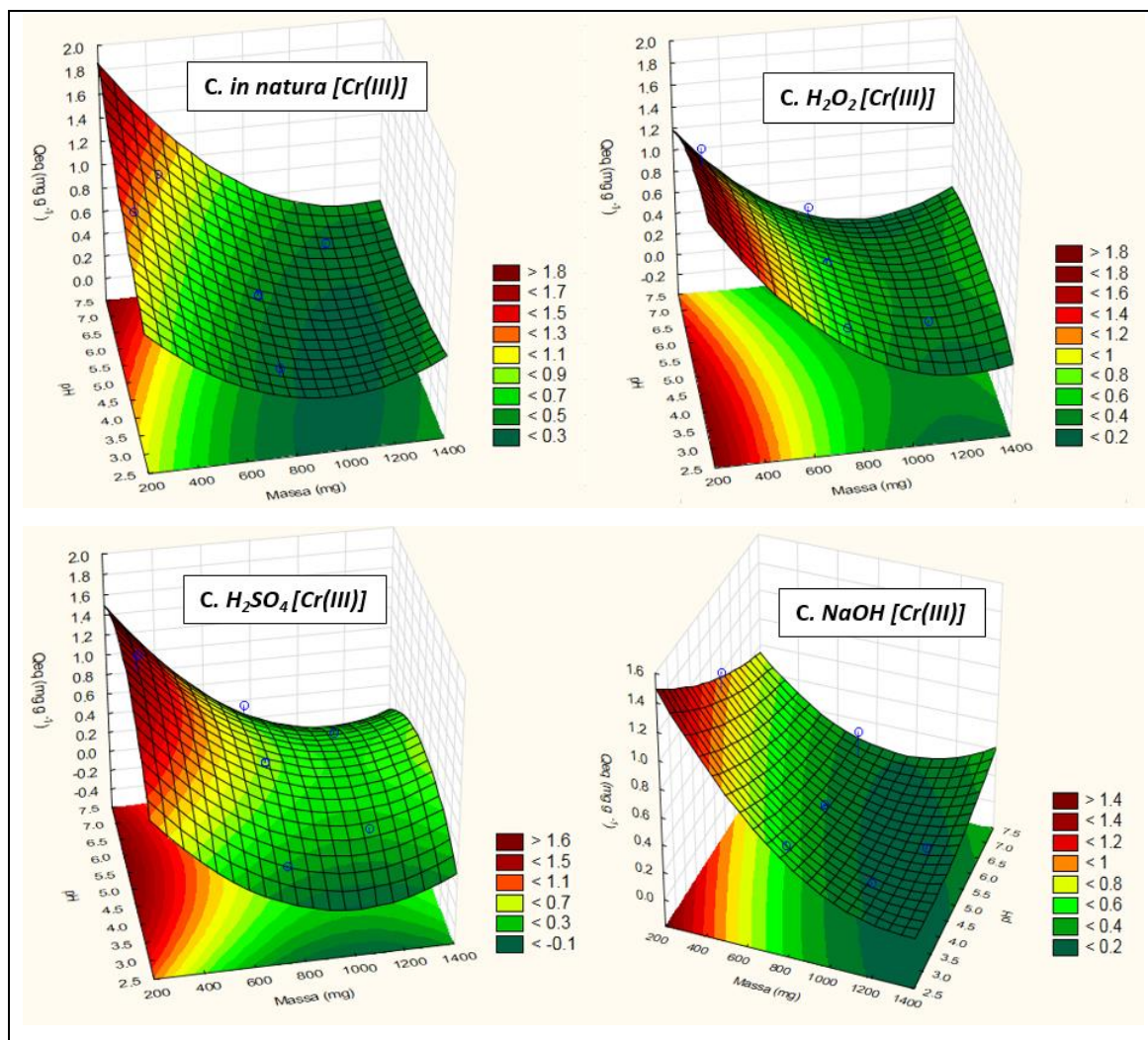


Figura 6c. Superfícies de resposta para o efeito da massa adsorvente a base de crambe *in natura* e modificado versus pH da solução contaminante versus quantidade adsorvida de Cr(III) no equilíbrio.

Observa-se na Figura 6 (a, b e c) e Tabela 5, que as faixas de pH estudadas não influenciaram a adsorção de Cd(II), Pb(II) ou Cr(III), entretanto, cabe salientar que as maiores eficiências de remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) (mensuradas pela quantidade adsorvida Q_{eq} ou Q_{ads}) foram obtidas para massas adsorventes mais próximas a 200 mg, ou seja, para as menores massas avaliadas, evidenciando a elevada capacidade de adsorção destes adsorventes.

Os gráficos apresentados na Figura 6 (a, b e c) são matematicamente expressados pelas equações de regressão linear múltipla (x, y e z) para a remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados e *in natura* na Tabela 6.

Tabela 6. Regressões lineares múltiplas obtidas a partir das superfícies de resposta para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes a base de torta de crambe modificada quimicamente e *in natura*

Metal	Adsorvente	Equação	R ²
Cd	C. <i>in natura</i>	$z = 1,8464 - 0,003244x + 0,00000149x^2 + 0,09186y - 0,00885y^2 - 0,0000048xy$	0,970
	C. H ₂ O ₂	$z = 2,3808 - 0,0041179x + 0,0000019x^2 + 0,11378y - 0,01006y^2 - 0,000014xy$	0,970
	C. H ₂ SO ₄	$z = 2,1801 - 0,0036430x + 0,0000016x^2 + 0,06244y - 0,00658y^2 + 0,0000009xy$	0,974
	C. NaOH	$z = 1,6459 - 0,0033970x + 0,0000015x^2 + 0,20813y - 0,01852y^2 - 0,0000111xy$	0,969
Pb	C. <i>in natura</i>	$z = 2,3342 - 0,0039092x + 0,0000017x^2 + 0,08276y - 0,00871y^2 + 0,0000052xy$	0,974
	C. H ₂ O ₂	$z = 2,3573 - 0,0037890x + 0,0000016x^2 + 0,04820y - 0,00562x^2 + 0,0000080xy$	0,978
	C. H ₂ SO ₄	$z = 2,2570 - 0,0039609x + 0,0000018x^2 + 0,13110y - 0,01281y^2 - 0,0000013xy$	0,962
	C. NaOH	$z = 2,0687 - 0,0033193x + 0,0000014x^2 + 0,01544y - 0,00346y^2 + 0,000021xy$	0,977
Cr	C. <i>in natura</i>	$z = 2,4237 - 0,0040426x + 0,0000015x^2 + 0,09028y - 0,0241y^2 + 0,0001264xy$	0,927
	C. H ₂ O ₂	$z = 1,1635 - 0,0019572x + 0,0000012x^2 + 0,05292y + 0,0155y^2 - 0,0001585xy$	0,975
	C. H ₂ SO ₄	$z = 0,0081 - 0,0031501x + 0,0000016x^2 + 0,80203y - 0,0683y^2 - 0,0000830xy$	0,925
	C. NaOH	$z = 2,6947 - 0,0031064x + 0,0000009x^2 - 0,312235y + 0,0683y^2 + 0,000167xy$	0,860

x = Massa adsorvente (mg); y = pH da solução contaminante; z = Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹).

3.3 Estudos de cinética de adsorção

Os resultados obtidos para o efeito do tempo de contato entre os adsorventes modificados e as soluções contaminantes metálicas são apresentados na Figura 7.

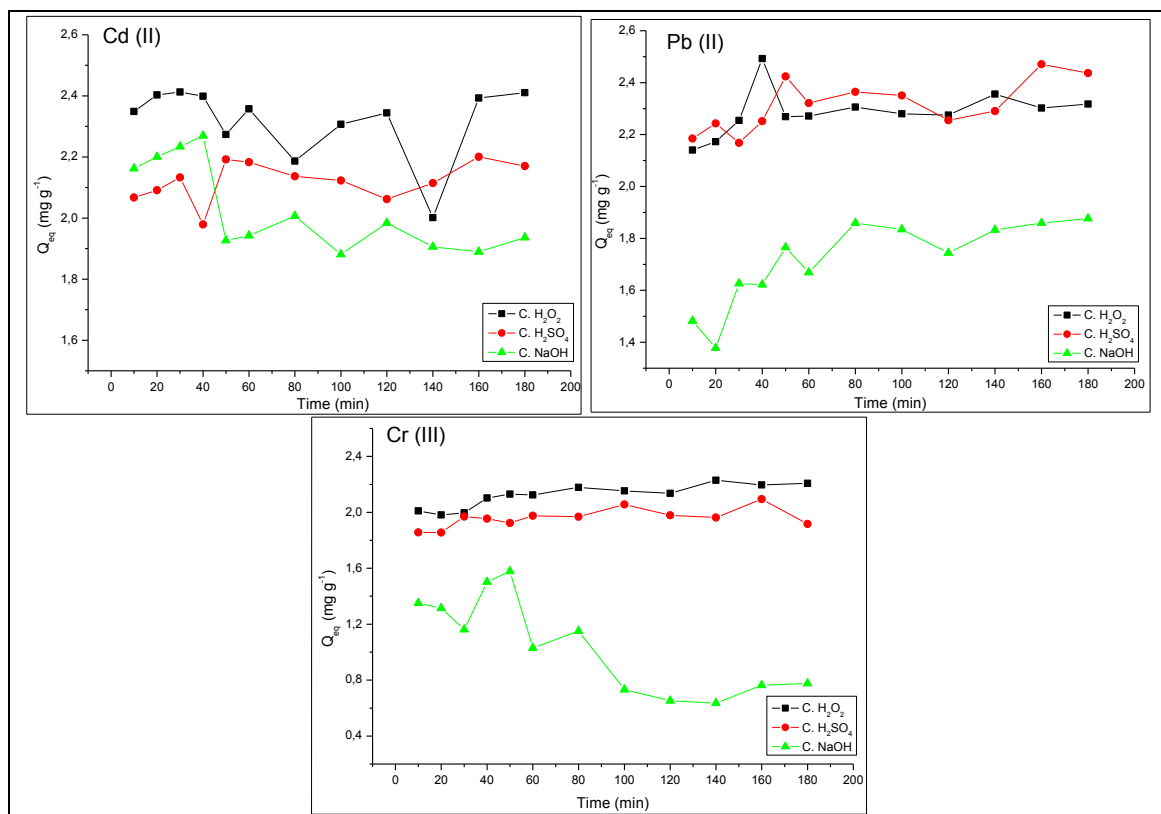


Figura 7. Efeito do tempo de contato entre os adsorventes e os íons Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Com relação aos resultados referentes a cinética de adsorção (Figura 7), estes foram linearizados pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para os adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH, empregados na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas.

Os resultados dos parâmetros cinéticos inerentes as linearizações, pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula são apresentados na Tabela 7 e 8.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos referentes aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH

Parâmetros / Adsorventes	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH (Reta A)	C. NaOH (Reta B)	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH
Pseudo-primeira ordem	Cd			Pb			Cr			
K ₁ (min ⁻¹)	0,0176	-0,005089	0,00080		-0,003016	-0,011952	-0,017756	-0,012965	0,001370	0,0109162
Q _{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	0,0215	0,132938	0,30431		0,289207	0,318676	0,448063	0,246172	0,116345	0,2333672
R ²	0,463	0,310	0,078		0,674	0,951	0,823	0,967	0,298	0,915
Pseudo-segunda ordem										
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,4712	-0,221436	1,32441		1,328752	0,206700	0,126229	0,235445	1,29165	-0,172470
Q _{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	2,1623	1,892075	2,30001		2,316799	2,414933	1,892040	2,221037	1,992905	0,6952700
R ²	0,998	0,998	0,986		0,999	0,996	0,998	0,999	0,998	0,923
Elovich										
a (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	2,4212	2,0022	2,08031	2,0053	2,0834	1,77349	1,0971	1,74437	1,76779	1,79752
b (g mg ⁻¹)	-0,008	0,0427	0,05138	-0,01831	0,04502	0,13148	0,1522	0,09367	0,04432	-0,22517
R ²	0,110	0,936	0,999	0,243	0,891	0,962	0,837	0,909	0,909	0,795
Q _{eq} (exp.) (mg g ⁻¹)	2,319	2,120	2,028		2,286	2,313	1,712	2,120	1,959	1,054

K₁: constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq}: quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K₂: constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; a: constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; b: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R²: coeficiente de determinação.

Tabela 8. Resultados referentes a cinética de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula

Adsorventes	Difusão intrapartícula	Cd		Pb	Cr
		Reta A	Reta B		
C. H ₂ O ₂	K _{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	-0,0027		0,01308	0,03075
	C _i (mg g ⁻¹)	2,40158		2,15326	1,8887
	R ²	0,071		0,766	0,978
C. H ₂ SO ₄	K _{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,02591	-0,02149	0,03103	0,02386
	C _i (mg g ⁻¹)	2,0111	2,33651	2,05595	1,78741
	R ²	0,994	0,631	0,934	0,946
C. NaOH	K _{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,02559	0,00258	0,0326	-0,07797
	C _i (mg g ⁻¹)	2,11283	1,92215	1,45927	1,54393
	R ²	0,973	0,091	0,801	0,928

K_{id}: constante de difusão intrapartícula; C_i: sugere a espessura do efeito da camada limite; R²: coeficiente de determinação.

O modelo de difusão intrapartícula pressupõe a ocorrência de difusão da partícula do adsorvato (Cd, Pb ou Cr, no presente caso) para dentro da partícula adsorvente (C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH). No presente estudo, para os adsorventes C. H₂SO₄ e

C. NaOH na remoção de Cd(II) (Tabela 7), foi realizada a fragmentação da reta em dois segmentos, afim de observar o ajuste do modelo de difusão em ao menos um dos intervalos de tempo avaliados.

3.4 Estudos de equilíbrio

Os resultados obtidos nos estudos de equilíbrio de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados a base de torta de crambe foram utilizados para construção das isotermas de adsorção. Os resultados obtidos neste estudo foram linearizados pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, conforme ilustra Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros referentes aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais modificados de torta de crambe

Parâmetros/ Adsorventes		C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH	C. H ₂ O ₂	C. H ₂ SO ₄	C. NaOH
		----- Cd -----			----- Pb -----			----- Cr -----		
Langmuir	Q_m	21,949	18,437	31,636	-12,10	23,674	-9,454	8,855	5,706	14,358
	K_L	0,005	0,080	0,009	-0,129	0,012	-0,325	0,052	-0,014	0,006
	R_L	0,505	0,059	0,359	-0,040	0,298	-0,016	0,088	-0,540	0,456
	R^2	0,987	0,991	0,992	0,521	0,996	0,945	0,986	0,973	0,987
Freundlich	K_f	3,634	1,042	1,352	1,526	6,489	0,220	1,420	0,226	4,460
	n	1,678	1,664	0,892	1,131	3,260	0,666	1,277	0,960	1,903
	R_2	0,934	0,932	0,929	0,973	0,951	0,978	0,975	0,943	0,916
D-R	Q_d	0,0012	0,0007	0,0003	0,0026	0,0005	0,0262	0,0042	0,0110	0,0125
	E	10,553	9,277	13,921	8,671	11,818	6,673	8,209	6,282	6,878
	R^2	0,952	0,964	0,964	0,964	0,971	0,990	0,990	0,993	0,946

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.

Ao se analisar os ajustes matemáticos obtidos (Tabela 9) observa-se predominância de bons ajustes matemáticos para os modelos de Langmuir, que sugere, nestes casos, adsorção em monocamadas de Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Tal comportamento, que sugere ocorrência de adsorção do referido metal em monocamadas pode ser observado claramente para os valores de R^2 nos seguintes adsorventes modificados: C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH na adsorção de Cd(II); C. H₂SO₄ na adsorção de Pb(II); e C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH na adsorção de Cr(III). Salienta-se ainda que para demais casos não

foi encontrado bom ajuste, ou seja, valores de R^2 foram insatisfatórios, resultando em valores subestimados ou superestimados.

Entretanto, observa-se, também, que em alguns casos específicos ocorrem bons ajustes matemáticos para o modelo de Freundlich, que sugere ocorrência de adsorção em multicamadas, a citar: C. H_2O_2 e C. NaOH na adsorção de Pb(II); e C. H_2O_2 na adsorção de Cr(III).

Quando tais dados são confrontados, observa-se que no caso da adsorção de Cr(III), os resultados obtidos sugerem a ocorrência de mono e multicamadas, quando é empregado o adsorvente C. H_2O_2 , pois, neste caso, ocorrem bons ajustes matemáticos para Langmuir e Freundlich. Tal comportamento, bem como os demais parâmetros lineares destes modelos matemáticos serão discutidos mais a frente.

Salienta-se, ainda, que também foram obtidos bons ajustes para o modelo de D-R, como observado para remediação de Pb(II) por C. NaOH e remediação de Cr(III) por C. H_2O_2 e C. H_2SO_4 .

3.5 Estudos de termodinâmica

Com base nos estudos realizados anteriormente, foi avaliada a influência da temperatura ao processo de remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) por meio do uso dos adsorventes modificados C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH, sendo tais resultados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes modificados a base de torta de crumbe na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)

Materiais	Temp. °C	Cd(II)					Pb(II)					Cr(III)				
		Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2	Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2	Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C. H_2O_2	15	8,2	1,6				10,2	-0,3				10,3	-0,4			
	25	8,7	0,4				7,7	0,9				9,4	0,2			
	35	11,0	-0,8	36,4	120,9	0,82	7,7	2,1	-35,3	-121,6	0,99	8,9	0,8	-17,7	-60,3	0,82
	45	11,2	-2,0				6,7	3,3				8,9	1,5			
	55	11,8	-3,2				5,4	4,5				9,8	2,1			
C. H_2SO_4	15	6,5	3,6				10,8	1,2				9,8	0,2			
	25	6,1	3,4				9,3	0,9				8,6	0,4			
	35	6,9	3,3	7,5	13,7	0,85	9,3	0,6	10,8	33,5	0,81	9,4	0,5	-4,1	-14,8	0,80
	45	6,6	3,1				9,5	0,2				9,2	0,7			
	55	7,3	3,0				10,1	-0,1				9,4	0,8			
C. NaOH	15	10,9	-2,4				8,9	6,1				12,2	-6,5			
	25	11,5	-2,1				3,8	5,7				12,3	-7,5			
	35	10,5	-1,7	-13,2	-37,5	0,65	3,8	5,3	18,8	44,0	0,90	12,1	-8,4	20,2	92,9	0,99
	45	10,7	-1,3				4,9	4,8				12,1	-9,3			
	55	11,4	-0,9				5,7	4,4				12,3	-10,3			

Q_{eq} (mg g⁻¹); ΔG (KJ mol⁻¹); ΔH (KJ mol⁻¹); ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹).

Observa-se que a quantidade adsorvida de metais (Q_{eq}) foi distinta para os adsorventes estudados, sendo que na remoção de Cd(II) os adsorventes C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH apresentaram maiores remoções, com a elevação da temperatura do sistema (Tabela 10).

Em contrapartida, observa-se que na remoção de Pb(II) os adsorventes C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH apresentam redução da quantidade adsorvida (Q_{eq}), com a elevação da temperatura do sistema.

Já para os demais adsorventes modificados não foi observada grande diferença quanto a quantidade adsorvida de metal *versus* temperatura do sistema. Cabe ainda salientar ainda, que os demais parâmetros termodinâmicos obtidos apresentados na Tabela 9 serão discutidos em tópicos a seguir.

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

Na Tabela 2, observa-se que as concentrações dos elementos químicos constituintes da torta de crambe *in natura* (C. *in natura*) foi alterada, por meio do uso de soluções modificantes $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH.

A Tabela 2 demonstra a ocorrência de alterações na constituição química da biomassa originadas a partir de torta de crambe, após tratamento com soluções contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH, durante 6 horas a 200 rpm e 60°C . Observa-se que as soluções químicas removeram consideráveis quantidades dos elementos químicos constituintes da biomassa *in natura*, causando mudanças na composição química do material, resultando em adsorventes modificados C. H_2O_2 , C. H_2SO_4 e C. NaOH.

Pode notar-se que houve uma diminuição consistente em K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn e Fe (Tabela 2) na composição química da biomassa, sugerindo, desta forma, que as soluções aplicadas foram eficazes na geração de adsorventes modificados.

Também, observa-se que os agentes modificantes (H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH) causaram mudanças ao ponto de carga zero de C. *in natura*, a citar: C. *in natura* 5,67 (RUBIO et al., 2015); C. H_2O_2 6,00; C. H_2SO_4 3,16; e C. NaOH 8,03.

Segundo Tagliaferro et al. (2011), a adsorção de cátions, neste caso os íons Cd(II), Pb(II) e Cr(III), pode ser favorecida por valores de pH do meio superiores ao pH_{PZC} , pois, nestes casos, a superfície do adsorvente apresenta predominâncias de cargas negativas. Neste sentido, quanto menores os valores que o pH_{PCZ} assumir, mais favorecida será a adsorção de cátions pelo adsorvente modificado.

Entretanto, vale ressaltar que o pH_{PCZ} apresenta-se como um indicativo do potencial elétrico do adsorvente, influenciando no processo de adsorção. Cabe salientar que inúmeros outros fatores afetam o processo de adsorção, tais como o tempo de contato entre adsorvente/adsorvato, o tamanho dos poros do adsorvente, a afinidade entre adsorvato/adsorvente, entre outros.

A espectroscopia molecular na região do infravermelho é uma técnica espectroscópica de análise, que de acordo com o número de picos de absorção, indica a presença de diferentes tipos de grupos funcionais no biossorvente (DOS SANTOS et al., 2011).

Na Figura 2, por meio dos espectros em infravermelho é possível observar estiramentos vibracionais em 3192 a 3405 cm^{-1} , 2933 a 2849 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 1662 a 1743 cm^{-1} , 1537 a 1400 cm^{-1} , 1251 a 1167 cm^{-1} , 1064 a 1053 cm^{-1} , 611 a 673 cm^{-1} e 756 cm^{-1} os quais serão descritos em maiores detalhes a seguir.

A forte banda em 3192 a 3405 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H, presente em carboidratos, proteínas, ácidos graxos, celulose, unidades de lignina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; HAN et al., 2010). A banda fina na região de 2933 a 2849 cm^{-1} e em 2855 cm^{-1} sugere o estiramento de ligações C-H dos grupos alcanos (BARBOSA, 2007) e os picos em 1662 a 1400 cm^{-1} ao alongamento vibracional da ligação C-O das amidas e grupos carboxílicos.

A banda em 1537 a 1400 , além do alongamento vibracional de C-O também pode ser atribuída ao estiramento de N-H, presente em proteínas, assim como a banda em 1251 a 1167 cm^{-1} , que é associada ao estiramento de C-O, possivelmente em grupos fenólicos (HAN et al., 2010) e a banda em 1053 a 1064 cm^{-1} , também vinculada ao estiramento de C-O. Han et al. (2010) e Pascoal Neto et al. (1995) sugerem a presença de lignina, o que é um fato importante, já que os grupamentos oriundos da lignina podem ser responsáveis para adsorção de metais (DERMIBAS, 2008; GUO et al., 2008).

Além dos sítios ativos observados no material *in natura* e que também estão presentes nos materiais modificados, observam-se grupos funcionais novos, presentes

apenas nos materiais modificados, principalmente nas bandas: 3192 cm^{-1} , $2933\text{ à }2926\text{ cm}^{-1}$, 2855 cm^{-1} , $1750\text{ à }1743\text{ cm}^{-1}$ e $1400\text{ à }1407\text{ cm}^{-1}$.

Como já supracitado, o alongamento vibracional observado em 3192 cm^{-1} pode ser atribuído as ligações O-H, presentes em carboidratos, proteínas, ácidos graxos, celulose, unidades de lignina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr., 2010; HAN et al., 2010).

Já a banda observada entre $2933\text{ à }2926\text{ cm}^{-1}$ (adsorventes modificados) pode ser um indicativo do alongamento vibracional das ligações C-H presente em aldeídos.

Os picos observados na faixa de $1750\text{ à }1743\text{ cm}^{-1}$ (adsorventes modificados) podem ser um indicativo do alongamento vibracional das ligações C=O, presentes nos grupos carboxílicos (STUART, 2004), que geram cargas negativas na superfície dos adsorventes.

Os picos observados em $1400\text{ à }1407\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos ao alongamento da ligação C = C de estruturas aromáticas (PAVAN et al., 2008; SAIN e PANTHAPULAKKAL, 2006).

Já os picos encontrados em 756 cm^{-1} são um forte indicativo da presença de compostos aromáticos dissustituídos, em ligações entre H adjacentes, possivelmente em função de substâncias do metabolismo secundário das plantas, que estariam presentes no adsorvente que é originário de tecidos vegetais (TAIZ e ZEIGER, 2004; PEREIRA, 2010).

A identificação dos grupos funcionais na biomassa é de grande importância, porque a biossorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e grupos funcionais presentes no biossorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008; DOS SANTOS et al., 2010). A partir da análise do espectro de IV da torta das sementes de crambe *in natura* e modificada, sugere-se que esses materiais apresentam grupos funcionais, tais como: hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas, que podem gerar cargas negativas e, por consequência, facilitar a adsorção de metais tóxicos (NGAH e HANAFIAH, 2008).

Os resultados apresentados na caracterização dos adsorventes levam a crer que, o processo de modificação proposto foi efetivo na alteração da estrutura dos adsorventes a base de torta de crambe, gerando cargas negativas na superfície dos adsorventes modificados.

As micrografias observadas na Figura 3 (a) (RUBIO et al., 2015), para o adsorvente C. *in natura*, indicam uma superfície de aspecto esponjoso e fibroso, com estrutura

irregular e heterogênea. Nota-se algumas cavidades na micrografia, possivelmente indicando porosidade do material.

Como observa-se na Figura 3 b, c e d, correspondente as modificações químicas pelos reagentes químicos H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH , respectivamente, observa-se que os adsorventes modificados conservam as características do seu precursor *C. in natura* (Figura 3a), entretanto, com algumas modificações marcantes observáveis, nestes casos, com estruturas que lembram as células vegetais.

O peróxido de hidrogênio, um poderoso agente oxidante, ocasionou algumas mudanças na superfície do adsorvente *C. H₂O₂*. Na Figura 3b verifica-se que o material *C. H₂O₂* apresenta-se com superfície heterogênea, lembrando o formato de uma esponja, apresentando reentrâncias e cavidades.

Na Figura 3c, referente ao adsorvente *C. H₂SO₄*, diferentemente das demais, identifica-se uma superfície relativamente heterogênea, com poucas cavidades e fissuras proeminentes, entretanto, com aspecto superficial aparentemente desidratado e retorcido, possivelmente em função ação do ácido sulfúrico, que é conhecidamente um poderoso desidratante.

A soda cáustica é uma base forte, altamente solúvel e conhecidamente corrosiva, que, ao entrar em contato com a torta de crame ocasionou mudanças a sua estrutura superficial, conforme demonstra a Figura 3d. A micrografia da Figura 3d ilustra uma superfície bastante irregular, heterogênea, com fissuras e diversas lacunas na superfície adsorvente.

Existem relatos na bibliografia mencionando que o simples tratamento da biomassa residual com ácidos ou bases pode causar modificações ao material, elevando a capacidade de adsorção do mesmo, constituindo-se, desta forma, de um tratamento de baixo custo para formação de adsorventes modificados (MIOLA et al., 2014; SCHWANTES et al., 2014).

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que as modificações químicas aplicadas a biomassa de crame gerou adsorventes com diferentes características, pois as curvas de decomposição térmica apresentaram-se distintas.

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que as soluções de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH aplicadas a torta de crame geraram adsorventes com estabilidade térmica similares, com deslocamentos nos valores do perfil das curvas de TG e DTG muito próximas.

Distintos eventos podem ser observados nas curvas de TG e DTG ilustradas na Figura 4. Para o adsorvente P. H₂O₂ observa-se, primeiramente, perda de água e outros compostos voláteis em 72 °C, com perda de cerca de 5% da massa do material adsorvente. De acordo com a ilustração, após os 285 °C inicia-se a decomposição de compostos orgânicos constituintes da torta de crumbe (perda de 23% da massa adsorvente), tais como lignina, celulose e hemicelulose. O terceiro evento observado ocorre em 353 °C, onde acredita-se que ocorra o início da degradação final das matrizes lignocelulósicas e restos de cinzas de compostos não incinerados, resultando em perdas de cerca de 43% da massa do material (TSERKI et al., 2005).

Para o adsorvente H₂SO₄ (Figura 4) observam-se quatro eventos distintos, o primeiro referente a perda de água e compostos voláteis em 68 °C, ocasionando perda de 5% da massa total da amostra. O segundo evento observado ocorre em 295 °C, onde boa parte dos compostos orgânicos constituintes do adsorvente são incinerados, tais como celulose, lignina e hemicelulose, resultando em perda de 24% da massa do adsorvente. Um terceiro e quarto evento são percebidos, em 353 e 427 °C, onde possivelmente ocorram a incineração do restante da matriz lignocelulósica, resultando em perdas de massa de 61% da massa total (VARMA et al., 1995; TSERKI et al., 2005).

Já para o material P. NaOH são observados três eventos distintos, sendo que o primeiro igualmente em função da perda de água e compostos voláteis em 78 °C, com perda de cerca de 6% da massa. Um terceiro evento é observado em 350 °C, com ocorrência de incineração de compostos voláteis tais como celulose, hemicelulose e lignina (43% da massa), restando apenas material inorgânico não volátil em temperaturas superiores a 503 °C, com pequena perda de massa em função da volatilização da matriz lignocelulósica, em que ocorrem perdas de 67% da massa total (PENHA et al., 2016).

De maneira geral, os perfis termogravimétricos apresentados são semelhantes entre os adsorventes, bem como também são similares ao da celulose e de outros lignocelulósicos reportados na literatura, tanto em número de eventos, como em faixas de temperaturas observadas (VARMA et al., 1995; TSERKI et al., 2005; PENHA et al., 2016).

Na Tabela 3 verifica-se que a área superficial dos adsorventes modificados é, no geral, pequena, sendo o adsorvente C. NaOH o que apresenta maior valores para área de superfície (0,74 m² g⁻¹), seguido por C. H₂O₂ (0,39 m² g⁻¹) e C. H₂SO₄ (0,35 m² g⁻¹).

Na Tabela 3, constata-se que a área superficial específica dos adsorventes de crumbe modificado é pequena, quando comparada a valores obtidos para carvão ativado

de cascas de café (130 a $391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (PEREIRA, 2010), mas similar a outros resíduos de baixo valor, tais como casca de arroz (CHOCKALINGAM e SUBRAMANIAN, 2006), que obtiveram $0,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ou, ainda, Oliveira et al. (2005), que obteve $0,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para farelo de arroz, ou então Penha et al. (2016), que mesmo tratando quimicamente as cascas de arroz, não obteve valores superiores a $1,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com volume médio de poros de $1,94 \text{ e}^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de $6,9 \text{ nm}$, ou seja, predominância de mesoporos.

Os volumes de poros obtidos nesta pesquisa ($0,0041$ e $0,0030 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para C. H_2O_2 e C. NaOH), apesar de pequeno, é superior ao obtido por Penha et al. (2016) em cascas de arroz modificados ($0,0019 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Segundo Pereira (2010), poros com diâmetro maiores que $2,0 \text{ nm}$ são considerados mesoporos, sendo portanto os adsorventes de crambe modificado ricos em mesoporos, principalmente (Tabela 3).

Apesar de baixa área de superfície e baixo volume de poros, o que a priori desfavorece o processo de adsorção, esta não é a única condição determinante em um adsorvente de alta capacidade de remediação de poluentes.

As características estudadas nos adsorventes modificados levam a crer que, o processo de modificação proposto foi efetivo na alteração da estrutura dos adsorventes a base de torta de crambe.

Tais resultados são de grande interesse, pois demonstram que a simples lavagem da biomassa residual vegetal com agentes químicos, com adição de energia ao sistema (as modificações ocorreram em 60°C), é capaz de ocasionar modificações na biomassa de crambe. Cabe salientar que tais modificações serão favoráveis ou não ao processo de adsorção mediante outros estudos, tendo em vista que o processo de adsorção tende a ser específico para cada adsorvente/adsorvato.

As modificações propostas com soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH resultaram em adsorventes modificados com características morfológicas e estruturais superiores ao material *in natura*, conforme resultados apresentados quanto a composição química, pH_{PCZ} , grupos funcionais criados e microscopias de superfície (MEV).

4.2 Estudos envolvendo massa adsorvente e pH do meio

As menores massas avaliadas (200 mg) foram mais efetivas na remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes C. *in natura*, C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH, conforme ilustrado na Figura 6.

Segundo Meneghel et al. (2013) e Rubio et al. (2013a) em certos casos pode ocorrer uma diminuição na quantidade adsorvida devido à formação de aglomerados, que podem reduzir a área de superfície total e, portanto, o número de sítios ativos disponíveis para o processo.

Observa-se na Figura 6 (a, b e c), que os adsorventes modificados apresentaram maiores valores de Q_{eq} , quando comparados ao C. *in natura*, na adsorção de Cd(II) e Cr(III). Merece destaque o adsorvente C. H₂O₂ na remoção de Cd(II) e Cr(III) (1,9, e 1,8 mg g⁻¹), respectivamente, sendo tal remoção (26 e 33%) superior ao adsorvente C. *in natura*, para Cd(II) e Cr(III), respectivamente.

Tais resultados demonstram que, de maneira geral, em baixas concentrações do metal (10 mg L⁻¹), as modificações químicas aplicadas a biomassa produziram adsorventes mais eficientes para remoção destes metais, com destaque aos adsorventes C. H₂O₂, que apresentou as maiores médias.

Com relação a adsorção de Pb(II), o adsorvente C. H₂SO₄ apresentou valor de Q_{eq} apenas 2% superior a C. *in natura*, sendo que os demais adsorventes apresentaram resultados similares ou ligeiramente inferiores a este.

4.3 Estudos de cinética de adsorção

De acordo com os resultados obtidos pelos adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH para remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), observa-se que, após 40 minutos de agitação, o sistema entra em equilíbrio cinético, não havendo incremento significativo nas taxas de adsorção destes metais para intervalos de tempo superiores a este.

O modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 7) não apresentou bons ajustes matemáticos (valores de R²) para remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados (C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH). Desta forma, tal modelo é insatisfatório em predizer o fenômeno sortivo observado.

Em contrapartida, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou excelentes valores de R^2 , muito próximos de 1, o que é um indicativo de que o modelo proposto se ajusta aos dados observados experimentalmente.

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção é basicamente de natureza química, com ligações químicas covalentes entre adsorvente/adsorvato (FAROOQ et al., 2011).

Cabe salientar que, para correta interpretação dos parâmetros cinéticos (Tabela 7 e 8), além dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) mostrarem melhor ajuste, é necessário que os valores de $Q_{eq (cal)}$ estejam próximos aos valores experimentais ($Q_{eq exp.}$) (FEBRIANTO et al., 2009). Neste quesito, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que apresenta novamente melhor ajuste, pois os valores de Q_{eq} calculados pelo modelo são muito próximos aos obtidos experimentalmente ($Q_{eq exp.}$).

O modelo de Elovich apresentou bom ajuste matemático apenas para a adsorção de Cd(II) por meio de C. NaOH (Reta A). Neste caso específico, fracionou-se a reta em duas (Reta A e Reta B), buscando melhor ajuste do modelo para, ao menos, algum intervalo de tempo avaliado. Pelos resultados obtidos, observa-se que, para a adsorção de Cd(II) por meio de C. NaOH, nos instantes iniciais da adsorção ocorre predominância de quimissorção, como proposto pelo modelo de Elovich.

Segundo Tseng et al. (2003), usualmente Elovich é empregado para avaliar a quimissorção de gases em superfícies sólidas sem dessorção de produtos, pois, nestes casos as taxas de adsorção decrescem com o tempo, em função do aumento da superfície de contato. Apesar de o presente experimento empregar fluidos líquidos e não gasosos, comportamento semelhante foi observado neste caso específico, sendo que nos instantes iniciais do processo a taxa de adsorção decresceu com o tempo.

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula, o tempo de avaliação foi fragmentado para o modelo de difusão intrapartícula, na tentativa de observar o fenômeno de movimentação do adsorvato para dentro da partícula adsorvente, como pode ser observado na Tabela 8 para adsorção de Cd(II) pelos adsorventes C. H_2SO_4 e C. NaOH.

Desta forma, os dados são mais bem representados por duas fases lineares, sendo que a fase inicial representa o efeito de camada limite, com transferência de massa externa, em que os íons Cd(II) são rapidamente adsorvido pelos adsorventes C. H_2SO_4 e C. NaOH. Após determinado tempo, a velocidade da adsorção diminui, resultando na segunda fase que se refere à difusão das moléculas para os sítios de adsorção mais internos do adsorvente (NETA et al., 2012).

De acordo com os dados experimentais observados na Tabela 7, nos instantes iniciais ocorre rápida adsorção de Cd(II) pelos materiais C. H₂SO₄ e C. NaOH, apresentando bons ajustes matemáticos (R^2), sugerindo a ocorrência de movimentação da partícula de Cd(II) sobre a superfície dos materiais C. H₂SO₄ e C. NaOH (Reta A), ocorrendo, logo em seguida, a movimentação das partículas para regiões mais internas do adsorventes, ou seja, difusão intrapartícula propriamente dita (Reta B).

Em pesquisa semelhante, Rubio et al (2013a) obteve valores para K_{id} da ordem de: 0,013 g mg⁻¹ min^{-1/2} para adsorção de torta de crame *in natura* em soluções de Cd(II), valor inferior aos obtidos na referida pesquisa (0,026 e 0,025 g mg⁻¹ min.^{-1/2}, respectivamente, para C. H₂SO₄ e C. NaOH na adsorção de Cd), indicando que os adsorventes modificados apresentaram maiores taxas de difusão intrapartícula que C. *in natura*.

De igual maneira, ao confrontarmos os resultados obtidos para adsorção de Cr(III) em torta de crame *in natura*, 0,05 g mg⁻¹ min^{-1/2} (RUBIO et al., 2013b), observamos que os valores de K_{id} obtidos no referido experimento são bastante próximos 0,03 g mg⁻¹ min.^{-1/2}.

Entretanto, ao compararmos os valores de C_i , parâmetro cinético que refere-se a espessura estimada do efeito da camada limite para difusão (mg g⁻¹), observamos que os valores obtidos no uso de adsorventes modificados de crame são bastante superiores aos citados na bibliografia. Uma vez que Rubio et al. (2013a) encontraram valores de C_i da ordem de 0,70 para Cd, e na pesquisa atual, ao empregar-se C. H₂SO₄ e C. NaOH na adsorção de Cd(II), obtiveram-se os seguintes valores para C_i : 2,01 e 2,11 mg g⁻¹.

Tal resultado demonstra que, ao empregar os adsorventes C. H₂SO₄ e C. NaOH em meio contendo Cd(II), o processo de difusão intrapartícula ocorre nos primeiros instantes do processo sortivo e de maneira rápida.

Para os demais adsorventes não foi encontrado bom ajuste para o modelo de difusão, possivelmente em função da baixa porosidade dos adsorventes (Tabela 3), o que desfavorece a difusão do metal para dentro da partícula adsorvente.

4.4 Estudos de equilíbrio

Como observa-se na Tabela 9, de modo geral, os resultados sugerem a ocorrência de adsorção em monocamadas de Cd(II) e Cr(III) pelos adsorventes C. H₂O₂, C. H₂SO₄ e C. NaOH, em função dos bons ajustes matemáticos obtidos para o modelo de Langmuir.

Vale ressaltar, neste contexto, o adsorvente C. NaOH, que apresentou os maiores valores para o parâmetro Q_m , 31,63 e 14,35 mg g⁻¹ para adsorção de Cd(II) e Cr(III) (Tabela 9). Quando comparados aos valores obtidos por Rubio et al. (2013a), observa-se valores máximos de 19,34 mg Cd(II) por g do adsorvente C. *in natura*, demonstrando que, no presente estudo, o adsorvente C. NaOH apresentou 38% maior capacidade de adsorção de Cd(II).

Já com relação a adsorção de Cr(III), o adsorvente C. *in natura* avaliado por Rubio et al (2013b), atingiu apenas 6,89 mg g⁻¹ para o parâmetro Q_m , frente aos 14,35 mg g⁻¹ adsorvidos pelo C. NaOH, ou seja, o adsorvente modificado apresentou capacidade de adsorção em monocamadas de cerca de 51% superior que o material *in natura*.

De maneira geral, a Tabela 9 ilustra que os adsorventes modificados apresentaram elevados valores de Q_m , entretanto, baixos valores de K_L são observados, indicando que as forças de interação entre adsorvente/adsorvato não são fortes para nenhum dos metais estudados.

Quanto a adsorção de Pb(II), observa-se que os adsorventes C. H₂O₂ e C. NaOH apresentam melhor ajuste (R^2) por Freundlich, sugerindo adsorção de Pb(II) em multicamadas. Enquanto que o adsorvente C. H₂SO₄ apresentou melhor ajuste por Langmuir, sugerindo monocamadas de Pb(II) recobrindo a partícula adsorvente.

Vale ressaltar que, no caso do adsorvente C. H₂SO₄ para adsorção de Pb(II), foi obtido valor de Q_m de 23,67 mg g⁻¹, sendo esta a segunda maior capacidade de adsorção, dentre todos os adsorventes testados no referido experimento.

Cabe salientar ainda, que o processo de adsorção previsto pelo modelo de Langmuir é favorável, quando R_L variaram entre 0 e 1 (BHATTACHARYYA e SARMA, 2003), como observado na Tabela 8 para os casos onde Langmuir apresentou ajuste matemático satisfatório, ou seja, na grande maioria dos casos.

Os adsorventes C. H₂O₂ e C. NaOH na remoção de Pb(II) apresentam baixos valores para K_f (1.13 e 0.66 L mg⁻¹), quando comparados aos valores obtidos por Rubio et al. (2015) ao usar C. *in natura* na remoção deste metal (2,09 L mg⁻¹), demonstrando que,

para este caso, os adsorventes modificados apresentam reduzida capacidade de adsorção em multicamadas.

Observa-se, ainda, que o adsorvente C. NaOH apresenta valor de n inferior a “1”, sendo este um forte indicativo de baixa reatividade dos sítios ativos dos adsorventes (GONÇALVES Jr. et al, 2012), configurando, neste caso, específico um adsorvente modificado não recomendado para remoção de Pb(II).

Os valores obtidos na Tabela 9 indicam a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas de Cr(III) para o adsorvente C. H₂O₂, pois os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam valores satisfatórios de R².

Ao avaliar a adsorção de metais por biomassa *in natura* de Jatropha, Nacke et al. (2013) obteve bons ajustes (R²) para ambos os modelos, sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas, tal qual observado para a adsorção de Cr(III) pelo adsorvente C. H₂O₂ no presente estudo.

Foram observados bons ajustes para o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). Para a adsorção de Pb(II) por C. NaOH, e adsorção de Cr(III) por C. H₂O₂ e C. NaOH. Para a remediação de Pb(II) e Cr(III) por C. NaOH foram obtidos valores de “E” (energia média de sorção) inferiores a 8 KJ mol⁻¹, sendo um indicativo de adsorção física (WAN NGAH et al., 2008). Já para a remediação de Cr(III) por C. H₂O₂ “E” assume valores superiores a 8 KJ mol⁻¹, sendo portanto um indicativo de adsorção química, ou quimissorção (FÁVERE et al., 2010).

4.5 Estudos de termodinâmica

O estudo da influência da temperatura em sistemas sortivos não visa determinar qual a temperatura ideal para a remoção dos metais, pois isso aumentaria muito os custos operacionais (CRINI e BADOT, 2008) Tais estudos objetivam trazer à tona informações que dizem respeito a natureza termodinâmica do processo sortivo, por meio dos parâmetros ΔG , ΔH e ΔS .

De acordo com os valores dos parâmetros termodinâmicos, observa-se que para a remoção de Cd(II) os adsorventes C. H₂O₂ e C. H₂SO₄ apresentam valores positivos de ΔH , ou seja, conjugam um sistema endotérmico, que absorve calor do meio reacional (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

Resultados semelhantes são encontrados para remoção de Pb(II) pelos adsorventes C. H₂O₂ e C. NaOH e para adsorção de Cr(III) pelo adsorvente C. NaOH. Em todos estes casos os valores positivos para ΔH indicam sistemas sortivos endotérmicos. Nos demais casos ocorrem valores negativos para ΔH , indicando, portanto, que a adsorção de metais por tais adsorventes constitui-se de uma reação exotérmica, ou seja, que libera calor ao meio (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

De acordo com Wan Nghah e Hanafiah (2008), valores negativos para ΔG indicam natureza espontânea da reação, enquanto que valores positivos para ΔS indicam um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo sortivo.

Desta forma, na Tabela 9 observa-se que a adsorção de Cd(II) e Cr(III) pelo adsorvente C. NaOH ocorre de maneira espontânea, ou seja, sem gasto de energia, em função dos valores negativos de ΔG .

Cabe, salientar ainda, que em alguns casos o fenômeno sortivo pode ser espontâneo ou não dependendo da temperatura do meio, a exemplos da adsorção de Cd(II) por C. H₂O₂, Pb(II) por C. H₂O₂ e C. NaOH, e Cr(III) por C. H₂O₂. Nestes casos, os ΔG apresenta valores negativos a partir de uma dada temperatura, indicando a espontaneidade da adsorção a partir desta condição.

Valores positivos para ΔS indicam um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo sortivo (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010), como ocorrido na remoção de Cd(II) por C. H₂O₂, C. H₂SO₄, Pb(II) por C. H₂SO₄ e C. NaOH, Cr(III) por C. NaOH.

4.6 Possibilidade de reuso do adsorvente

Foram obtidas as seguintes taxas de dessorção (eluição ácida) para Cd(II): C. H₂O₂ (81%); C. H₂SO₄ (66%) e C. NaOH (94%); para dessorção de Pb(II): C. H₂O₂ (55%); C. H₂SO₄ (70%) e C. NaOH (68%); e para dessorção de Cr(III): C. H₂O₂ (1%); C. H₂SO₄ (2%) e C. NaOH (4%).

Os resultados referentes a dessorção dos íons metálicos comprovam a possibilidade de reuso dos adsorventes, mediante ação de uma solução ácida forte, que promova a extração destes elementos do sítio ativo, como observado para o uso de adsorventes de crambe na remediação de Cd(II) e Pb(II).

Para Cr(III), os baixos valores de dessorção constituem-se de um forte indício de que este metal é adsorvido por ligações químicas (quimissorção), o que impossibilita o seu reuso em novos ciclos sortivos. Tal fato já foi observado por outros adsorventes citados pela bibliografia, tais como cascas de mandioca *in natura* (SCHWANTES et al., 2015) e torta de sementes de moringa (MENEGHEL et al., 2013).

5 CONCLUSÃO

Os materiais modificados foram superiores ao crambe *in natura*, com destaque ao adsorvente C. NaOH, que apresentou capacidade de adsorção 38% superior ao C. *in natura* para a remediação de Cd(II), e 51% para remediação de Cr(III).

Os adsorventes modificados a base de torta de crambe são excelentes alternativas para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas, de maneira geral apresentando capacidades superiores de remoção destes poluentes, quando comparados ao uso da torta *in natura*.

As modificações químicas aplicadas a torta de crambe transformaram a biomassa *in natura* de crambe em adsorventes modificados, sendo estes, de maneira geral, superiores ao uso do biossorvente para remediação de metais.

6 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa produtividade em pesquisa e a CAPES pelas bolsas de pós-graduação e iniciação científica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal ions from water by using calcined as a new absorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v.112, n.3, p.183-190, 2004.
- AKSU Z, İŞOĞLU İ. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v.40, p.3031–3044, 2005.
- 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.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemist. *Official Methods of Analysis*. 18th ed. Maryland, 2005.
- ARGUN M. E.; DURSUN S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. *Journal of International Environmental Application & Science*, v.1, n.1-2, p.27-40, 2006.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Ed. UFV: Viçosa, p.189, 2007.
- BARROS NETO B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; *Como fazer experimentos - Aplicações na ciência e na indústria*. Editora Bookman, ed.4, 2010.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigments*, v. 57, n. 3, p. 211–222, 2003.
- 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.
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. *Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering*, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.
- DEMIRBAS, A. Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.157, n. 2-3, p.220-229, set. 2008.
- DI CAPRIO F.; ALTIMARI P.; UCCELLETTI D.; PAGNANELLI F. Mechanistic modelling of copper biosorption by wild type and engineered *Saccharomyces cerevisiae* biomasses. *Chemical Engineering Journal*, v.244, p.561-568, 2014.
- DOS SANTOS, V. C, G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water, Air and Soil Pollution*, v.216, p.351-359, 2011.

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

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

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

GONÇALVES Jr, A. C. Remoção de agrotóxicos de águas contaminadas por meio de adsorção em sementes de moringa oleífera. (Tese de Pós-Doutorado em Ciências Ambientais) Universidade Federal de Goiás, 2010.

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

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Heavy Metal Contamination in Brazilian Agricultural Soils due to Application of Fertilizers. In: Hernández-Soriano, M. C. (Org.). Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. 1ed.Rijeka: InTech, v. 4, p. 105-135, 2014.

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

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. 2008. 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.

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

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

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

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v.34, 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.

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, n.1-3, p.995–1000, 2009.

IUPAC -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.

MENEGHEL A. P.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; RUBIO, F.; SCHWANTES, D.; CASARIN, J. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). *Química Nova*, v.36, n.8, 1104-1110, 2013.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. *Química Nova*, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MIOLA A. J.; GONÇALVES Jr. A. C.; SCHWANTES D.; COELHO G. F.; BRAGA R.; DOS SANTOS M. G. Use of modified adsorbent with NaOH originated from *Pinus elliotti* in the removal of Cd (II) from contaminated waters. *Revista SimREA*, v.2, n.1, p.1-5, 2014.

NACKE, H. ; GONÇALVES Jr., A. C. ; COELHO, G. F. ; STREY, L. ; LAUFER, A. . Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: Helena Bártolo; José Pinto Duarte. (Org.). *Green Design, Materials and Manufacturing Processes*. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, p. 367-372.

NETA, J.J.S.; SILVA, C.J.; MOREIRA, G.M.; REIS, C. ; REIS E.L. Removal of the reactive blue 21 and direct red 80 dyes using seed residue of *Mabea fistulifera* Mart. as biosorbent, *Rev. Ambient. Água*. v.7, p.104-119, 2012.

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

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

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

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.

PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de arroz quimicamente tratada como adsorvente de baixo custo para remoção de íons metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+}). *Revista Virtual Química*, v.8, n.3, p.588-604, 2016.

PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl_3 como agente ativante, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, p.71, 2010.

PITOL, C. Cultura do Crambe. Tecnologia e Produção: Milho Safrinha e Culturas de Inverno. Maracaju: Fundação MS, 2008.

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

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C. MENEGHEL, A. P. TARLEY, R. C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Science Technology*, v. 68, n.1, p.277-233, 2013a.

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C.; DRAGUNSKI D. C.; TARLEY C. R. T.; MENEGHEL A. P.; SCHWANTES D. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead (II) removal from water. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n.1, 2015.

RUBIO, F.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; NACKE, H. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. Byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water. *Spanish Journal of Rural Development*, v. 4, n.1, p25, 2013b.

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

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

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; CASARIN J.; PINHEIRO A.; PINHEIRO I. G.; COELHO, G. F. Removal of Cr(III) from contaminated water using industrial waste of the cassava as natural adsorbents. *African Journal of Agriculture Research*, Galley proof. 2015.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H_2SO_4 aiming the removal of Cd(II). *Revista SimREA*, v.2, n.1, p.38-41, 2014.

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

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. admium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Química Nova*, v.34, n.1, p.101–105, 2011.

TAIZ, L.; ZIEGER, E. *Fisiologia Vegetal*, ed. Porto Alegre, Artmed, p.719, 2004.

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.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, p. 965, 2005.

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

VARMA, A. J.; CHAVAN, V. B. A study of crystallinity changes in oxidised celluloses. *Polymer Degradation and Stability*, v. 49, p. 245, 1995.

VASCONCELOS, H. L.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S.; LARANJEIRA, M. C. M. Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions. *Reactive and Functional Polymers*, v.67, n.1052-1060, 2007.

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

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.

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

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

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

CAPÍTULO 4. ADSORVENTES MODIFICADOS A BASE DE CASCAS DE MANDIOCA NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM Cd(II), Pb(II) E Cr(III)

RESUMO:

O presente estudo teve como objetivo avaliar a utilização do resíduo do processamento agroindustrial de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Cranz) como adsorvente quimicamente modificado com H_2O_2 , H_2SO_4 , NaOH na remediação de íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas. As cascas de mandioca foram obtidas em feccaria situada em Toledo/PR, as quais foram secas, moídas e peneiradas para padronização do tamanho de partículas, dando origem ao bioadsorvente M. *in natura*. Soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL contendo o bioadsorvente de cascas de mandioca, sendo mantidos em sistema com agitação constante de 200 rpm à 60°C , dando origem aos adsorventes modificados: M. H_2O_2 , M. H_2SO_4 e M. NaOH. Após obtenção, os adsorventes modificados quimicamente foram caracterizados pelas suas composições químicas, pH_{PCZ} , espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TD/DTG) e isotermas de BET e BJH. Após este passo, foram realizados estudos envolvendo adsorção em testes preliminares, afim de determinar as melhores condições de pH das soluções de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) e massa adsorvente, mediante delineamento estatístico DCCR. A cinética de adsorção foi estudada, por meio de estudos envolvendo o tempo de contato entre o adsorvente/adsorvato para o processo de remoção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Os resultados obtidos foram linearizados por pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Além disto, também foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção de íons, por meio da construção de isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Também foram avaliados parâmetros termodinâmicos, tais como ΔH , ΔG e ΔS e o potencial de reuso dos adsorventes. A caracterização dos adsorventes leva a crer que ocorreram modificações na composição química (teores dos elementos), ponto de carga zero (pH_{PCZ}), além de novos sítios ativos na superfície adsorvente (IR). As microscopias obtidas demonstram materiais com estrutura heterogênea e com características diferentes das obtidas nas cascas *in natura*. Foi encontrada diferença significativa ao nível de 1% para as massas de adsorventes, sendo a massa de 200 mg para os adsorvente *in natura* e modificados responsável pelas maiores taxas de remoção. Note-se que um rápido tempo para o equilíbrio de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) (40 minutos). As linearizações aplicadas demonstram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou excelente ajuste matemático, sugerindo ocorrência de quimissorção. Observa-se que a adsorção de Cd, Pb e Cr ocorre em monocamada e multicamada. As maiores taxas de adsorção de metais foram obtidas para o adsorvente M. NaOH, superior aos demais modificados, com valores de Q_{max} (Langmuir) de $19,53 \text{ mg Cd(II) g}^{-1}$ e $42,46 \text{ mg Pb(II) g}^{-1}$, assim como M. H_2O_2 com valores de Q_{max} de $43,97 \text{ mg de Cr(III) g}^{-1}$. Desta forma, os resultados obtidos levam a concluir que as soluções de modificantes foram eficazes, ou seja, foram capazes de ocasionar modificações em resíduos sólidos de cascas de mandioca, sendo os adsorventes modificados superiores na remoção de metais de águas.

Palavras-chave: Cascas de mandioca, modificação de adsorventes, remoção de metais, sustentabilidade ambiental.

CHAPTER 4. MODIFIED ADSORBENTS FROM CASSAVA IN THE REMEDIATION OF WATER CONTAMINATED WITH Cd(II), Pb(II) E Cr(III)

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the use of the residue of the agro-industrial processing of cassava (*Manihot esculenta* Cranz), cassava peel, as chemically modified adsorbents with H_2O_2 , H_2SO_4 and NaOH for the remediation of metal ions Cd(II), Pb(II) and Cr(III) from contaminated water. The cassava peels were obtained at a cassava agroindustry situated in Toledo/PR, which were dried, ground and sieved to particle size standardization affording the biosorbent *M. in natura*. Solutions of 0.1 mol L^{-1} of H_2O_2 , H_2SO_4 and NaOH were added to 125 ml Erlenmeyer flasks containing biosorbent cassava peels, being kept in constant agitation system to 200 rpm at 60°C , giving rise to modified adsorbents: M. H_2O_2 , M. H_2SO_4 and M. NaOH . After obtaining the chemically modified adsorbents, these were characterized by their chemical compositions, pH_{PZC} , infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TD/DTG), BET and BJH isotherms. After this step, testes involving adsorption studies were performed in preliminary tests in order to determine the best pH conditions of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) solutions and the adsorbent mass by CCRD statistical design. The adsorption kinetics were studied by studies involving the contact time between adsorbent/adsorbate process for the removal of Cd(II), Pb(II) and Cr(III), the results were linearized by pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. Besides, equilibrium studies were also performed for ion adsorption, through the construction of adsorption isotherms, which were linearized by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. Thermodynamic parameters were also evaluated, such as ΔH , ΔG and ΔS and the reuse potential of adsorbents. The characterization of adsorbents suggests that there were changes in the chemical composition (contents of elements), point of zero charge (pH_{PZC}), as well as new active sites on the adsorbent surface (IR). The obtained microscopy show materials with heterogeneous structure and with different characteristics of rinds obtained in the *in natura*. There was a significant difference at 1% for the masses of adsorbents, with the mass of 200 mg for the adsorbent *in natura* and modified responsible for higher removal rates. It is noted a fast period of time for the adsorption equilibrium of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) (40 minutes). The linearization applied demonstrate that the model of pseudo-second order showed excellent mathematical adjustment, suggesting occurrence of chemisorption. It is observed that the adsorption of Cd, Pb and Cr occurs in monolayer and multilayer. The highest rates of metals adsorption were obtained for the adsorbent M. NaOH which was superior to other with Q_{max} values (Langmuir) of $19,53 \text{ mg Cd(II) g}^{-1}$, and $42.46 \text{ mg Pb(II) g}^{-1}$, and M H_2O_2 with Q_{max} values of $43.97 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$. Thus, the results obtained lead to the conclusion that the modifier solutions were effective, or were capable of causing changes in solid waste cassava peels, and the modified adsorbents in removing excess water metals.

Key-words: Cassava peels, adsorbent modifications, removal of metals, environmental sustainability.

1 INTRODUÇÃO

As atividades agroindustriais são responsáveis pela produção de inúmeros produtos de primeira necessidade, razão pela qual se tem transformado em verdadeiro símbolo das sociedades desenvolvidas (LANA, 2009).

Os diversos ramos da agroindústria são responsáveis pela produção dos mais variados produtos, assim como pela produção de diversos resíduos sólidos. A indústria de mandioca não é exceção, pois no processamento das raízes de mandioca pelas indústrias são gerados resíduos sólidos, sendo que o principal destino destes resíduos vai para a alimentação animal e/ou utilizados como biofertilizantes. Aproximadamente 3 a 5% da massa total das raízes correspondem a casca (ALVES, 2006) e estima-se, desta forma, que cerca de 1 milhão de toneladas de cascas de mandioca são produzidas no Brasil por ano e 11 milhões de toneladas no mundo (SCHWANTES et al., 2015).

Tendo em vista que a mandioca é uma cultura de abrangência internacional, possuindo grande produção e potencial para o aumento nos próximos anos, estima-se que estes valores irão aumentar consideravelmente.

Outro problema remete as atividades industriais e agrícolas, que são também responsáveis, direta ou indiretamente, pela contaminação por metais pesados no meio ambiente, trazendo preocupações e maior atenção pelos pesquisadores e órgãos ambientais envolvidos no controle da poluição hídrica (GONÇALVES Jr et al., 2014). A bioacumulação dos metais pela fauna e flora aquática acaba atingindo o homem, causando efeitos fisiológicos irreversíveis decorrentes de disfunções metabólicas.

Assim, várias técnicas são utilizadas visando reduzir a contaminação, porém apresentam desvantagens como o alto custo de instalação e manutenção. Dentre os métodos convencionais mais utilizados podemos citar: precipitação química, oxidação ou redução, filtração, coagulação, tratamento eletroquímico, processos de separação com membranas e extração em fase sólida, entre outros. Alguns destes apresentam-se restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (BALCI et al., 2011).

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

pois sua produção envolve ativação física e química, além de elevadas temperatura e pressão sob condições controladas (SANTIAGO et al., 2005).

Desta forma o uso do carvão em larga escala, como por exemplo, na descontaminação de grandes porções de águas contaminadas, tais como cursos hídricos contaminados ou efluentes industriais (HSU, 2009) é bastante inviável.

Outra vertente de pesquisa diz respeito ao uso de biomassas vegetais moídas na remoção de íons metálicos e pesticidas de águas. Algumas das vantagens do uso destas biomassas de plantas para o tratamento de águas residuárias incluem a simplicidade operacional, baixo custo de processamento, capacidade de adsorção razoável, remoção seletiva de íons de metálicos, baixo custo, facilidade na disposição dos materiais e regeneração fácil (WAN NGAH e HANAFIAN, 2008).

Entretanto, tais biomassas nem sempre apresentam elevada capacidade de adsorção (HSU, 2009), sendo este um dos principais limitantes para o seu uso visando a remediação de águas. Todavia, vale salientar que algumas bibliografias já relatam o uso de modificações químicas simples e de baixo custo em biossorventes, com o intuito de elevar a capacidade de remediação sem onerar o produto final (COELHO et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2011), desta forma viabilizando seu uso em larga escala.

Neste sentido, as biomassas vegetais, quando tratadas quimicamente com soluções de reagentes químicos de baixo custo, tais como ácidos ou bases, podem eventualmente aumentar a capacidade de remoção de poluentes (MIOLA et al., 2014; SCHWANTES et al., 2014). Desta forma, modificações químicas empregadas aos biossorventes podem introduzir grupos funcionais na estrutura desses adsorventes, ou aumentar sua porosidade, elevando, desta forma, sua capacidade adsorptiva (DOS SANTOS et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2011).

Sendo assim, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a eficiência do uso de cascas de mandioca modificadas quimicamente como materiais adsorventes na remoção dos íons metálicos tóxicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção da matéria prima e preparo dos adsorventes modificados

As cascas de mandioca foram obtidos diretamente na agroindústria de processamento de raízes de mandioca, em Toledo, Estado do Paraná, Brasil, as quais foram secas a 60°C durante 48 h, triturados e peneirados (material retido entre 14 e 65 mesh), a fim de padronizar o tamanho de partículas. Foram realizadas modificações químicas a matéria prima (cascas de mandioca), visando aumentar características favoráveis à adsorção de metais, tais como área de contato superficial, porosidade, número de sítios de adsorção, energia de sorção dos sítios, entre outros.

Sendo assim, foram avaliadas três modificações químicas com reagentes químicos distintos, realizando lavagens nos materiais adsorventes com soluções 0,1 mol L⁻¹ de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH (DOS SANTOS et al., 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; ARGUN e DURSUN, 2006).

Foram preparadas soluções 1,0 mol L⁻¹ de NaOH, H₂O₂ e H₂SO₄, sendo adicionados 70 mL de solução em cada erlenmeyers de 125 mL contendo 7,0 g de material *in natura*.

Os erlenmeyers foram acomodados em Dubnoff à 60°C por 6 horas. Posteriormente, os adsorventes agora modificados foram lavados abundantemente com água destilada, a fim de promover a remoção dos reagentes residuais ainda presentes no material.

Em seguida, foram avaliadas três modificações químicas aplicadas às casca de mandioca, totalizando 3 novos adsorventes modificados e um adsorvente na sua forma *in natura*: M. *in natura*, M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cr(III) foram preparadas a partir de sais de nitrato de cádmio [Cd(NO₃)₂ 4H₂O. P.A. ≥ 99,0% Sigma-Aldrich], nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂ P.A. ≥ 99% Sigma-Aldrich] e nitrato de cromo [Cr(NO₃)₃ 9H₂O P.A. ≥ 99% Sigma-Aldrich]. A partir de uma solução monoelementar de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada estudo, a qual foi tamponada nos valores de pH avaliados, mediante adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹.

2.2 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

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

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, que se refere ao pH no qual a resultante das cargas superficiais do adsorvente é nula, foi determinado de acordo com Mimura et al. (2010).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para efetuar a caracterização da estrutura molecular dos materiais a partir da análise dos modos vibracionais relacionados aos grupos funcionais presentes nos adsorventes. Os espectros foram obtidos por transmitância, utilizando pastilhas de KBr e analisadas utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

A morfologia de todos os materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva. Para análise, as amostras foram dispersas em fita dupla face revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm), utilizando equipamento Bal-Tec SDC Sputtern Coatter (New York, EUA).

Cabe ainda salientar que foram realizadas determinações termogravimétricas das amostras de adsorventes modificados. A termogravimetria permite analisar a perda de massa, com o aumento da temperatura das redes, fornecendo informações sobre as faixas limites de temperatura de uso das mesmas. A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, onde os materiais foram aquecidos a uma temperatura que variou entre 30 °C à 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , em atmosfera de nitrogênio.

Além destas análises, também foi realizada a determinação da porosidade dos adsorventes modificados, por meio de análise em BET. A determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros dos materiais indica a acessibilidade dos analitos

ao interior da rede adsorvente. A análise de superfície, tamanho e volume do poro foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 200°C, sob vácuo, por, aproximadamente, 4 horas. Posteriormente, foi realizado o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio. A superfície, tamanho e volume do poro foram calculados utilizando o padrão Brunauer, Emmett E Teller (BET) e o tamanho de poros foi obtido utilizando-se o método Barrett - Joyner-Halenda (BJH).

2.3 Estudos preliminares envolvendo pH do meio e a quantidade adsorvente

Para avaliar a influência da massa de adsorvente modificada e o pH das soluções monoelementares de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), realizou-se estudo em conjunto (estudo multivariável), pois testes de massa e pH univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados.

Para tanto, foi utilizado no planejamento o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR), que permite determinar a influência de cada uma das variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS et al., 2010). Foram avaliadas as massas dos adsorventes no intervalo de 250 a 1250 mg, enquanto que o pH foi avaliado no intervalo 3,00 a 7,00.

A Tabela 1 demonstra a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH, para cada configuração massa (mg) *versus* pH testada.

Tabela 1. Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR (valores codificados e reais)

Ensaios	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

X₁: codificação para a variável massa; X₂: codificação para a variável pH.

Foram adicionados 50 mL de cada solução monoelementar contendo Cd(II), Pb(II) ou Cr(III) em erlenmeyers de 125 mL, contendo as massas dos adsorventes modificados (conforme a Tabela 1), sendo estes posteriormente dispostos em sistema Dubnoff termostatizado com agitação constante à 200 rpm.

Após a realização do processo sortivo em sistema Dubnoff (banho maria com agitação horizontal), as amostras foram filtradas e alíquotas retiradas para determinação das concentrações dos metais por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 1).

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

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

Os resultados obtidos nos testes supracitados foram tabulados e avaliados segundo análise multivariada, com auxílio do programa Statistica 5.0.

2.4 Estudos envolvendo a cinética de adsorção

A cinética de adsorção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados foi avaliada mediante estudos onde a biomassa modificada era posta em contato com soluções contaminadas monoelementares dos metais avaliados.

Desta forma, massas constantes de 200 mg dos adsorventes modificados foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares, na concentração de 10 mg L⁻¹, pH 5,00 e temperatura do sistema constante de 25°C.

Nas condições físico-químicas supracitadas foi avaliada a quantidade adsorvida de metal mediante os seguintes tempos de contato entre adsorvente modificado e adsorvato: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos, sendo os resultados obtidos avaliados pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

A equação linear de pseudo-primeira ordem é baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação e na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 2) é denominado de pseudo-primeira ordem.

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

no qual, Q_{eq} (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min⁻¹) é a constante cinética de pseudo-primeira 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 pseudo-primeira ordem é verificada, quando se obtém uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (HO e McKAY, 1999).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 3) 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).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t \quad (3)$$

no qual, K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001).

Já o modelo cinético de Elovich (Equação 4) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e Mckay (2004), este modelo é muito empregado para descrever a quimissorção de gases a sólidos.

$$Q_{eq} = a + b \ln t \quad (4)$$

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

A equação de difusão intrapartícula (Equação 5), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

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).

2.5 Estudos das isotermas de adsorção

A fim de avaliar a remoção de metais em concentrações mais elevadas, foram desenvolvidos estudos de equilíbrio, onde massas constantes de 200 mg dos adsorventes modificados foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares, em concentrações crescentes, com condições constantes, tais como pH 5,00, temperatura do sistema constante de 25°C e tempo de contato entre adsorvente adsorvato de 40 min.

Nas condições físico-químicas supracitadas foi avaliado o processo de adsorção de metais, mediante as seguintes concentrações de poluente: 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L^{-1} , sendo os resultados obtidos avaliados pelos modelos lineares de Langmuir e Freundlich.

O modelo matemático de Langmuir é expresso em sua forma linear pela Equação 6 (NJOKU et al., 2011).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (6)$$

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

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

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

O modelo matemático de Freundlich (Equação 8) descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

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

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.

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 9) 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 11) (FAROOQ et al., 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

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

no qual, Q_{eq} é a quantidade 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 10). A Equação 11 ilustra a estimativa da energia de adsorção E (KJ mol^{-1}).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (10) \quad E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

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

2.6 Efeito da temperatura ao processo de adsorção

Também foi estudado o efeito da temperatura sobre o processo de remediação de metais, por meio da determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS .

Assim, massas constantes de 200 mg dos adsorventes modificados foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares, na concentração de 50 mg L⁻¹ a pH 5,00 e tempo de contato entre adsorvente adsorvato de 40 min.

Nas condições experimentais supracitadas foi avaliado o efeito da temperatura do sistema, a qual foi avaliada nos seguintes valores: 15, 25, 35, 45 e 55 °C. Os resultados obtidos foram avaliados mediante modelos lineares para determinação dos parâmetros termodinâmicos: ΔG , ΔH e ΔS .

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU e İŞOĞLU, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 12 e 13 (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008).

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

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

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

2.7 Dessorção/Eluição em meio ácido

O processo de dessorção ou eluição em meio ácido (Equação 14) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado com ácidos fortes, em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (14)$$

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

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

Determinou-se as composições dos adsorventes estudados por digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) e determinação de metais por EAA/Chama (WELZ e SPERLING 1999), que são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores médios das concentrações dos elementos nos adsorventes estudados

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹				
M. <i>in natura</i>	24,10	35,03	6,83	14,33	32,00	123,33	335,66	<LQ	13,00	<LQ
M. H ₂ O ₂	7,84	5,68	1,27	10,60	32,20	121,50	333,70	<LQ	10,40	<LQ
M. H ₂ SO ₄	5,78	3,41	0,43	4,30	20,40	115,70	330,90	<LQ	5,10	<LQ
M. NaOH	11,22	6,52	1,49	4,80	32,60	122,00	331,60	<LQ	11,50	<LQ

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

Pode-se observar, na Tabela 2, que os teores de K, Ca, Mg e Cu variam em função da modificação química promovida ao material *in natura*. Isto possivelmente ocorre em função das modificações químicas promovidas, ocasionando alterações aos constituintes do material *in natura*, além da perda destes metais ocasionada pela lavagem pós-modificação, eliminando boa parte destes elementos.

Determinou-se o pH correspondente ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes M. *in natura*, M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH, como ilustrado na Figura 1.

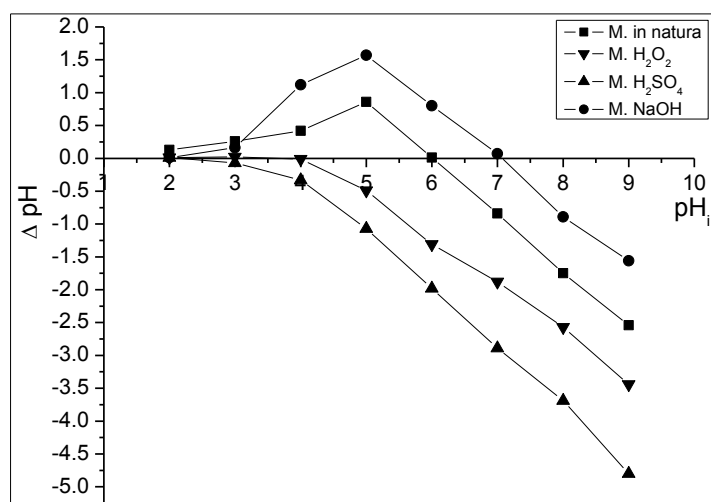


Figura 1. pH_{PCZ} dos adsorventes M. *in natura* (SCHWANTES et al., 2015), M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

De acordo com a Figura 1, podem ser observados os seguintes pontos de carga zero para os adsorventes: 6,02 para M. *in natura* (SCHWANTES et al., 2015), 3,98 para M. H₂O₂, para M. H₂SO₄ cerca de 2,05 e 7,07 para M. NaOH.

Na Figura 2 são apresentados os espectros de infravermelho para os adsorventes a base de mandioca *in natura* e modificados.

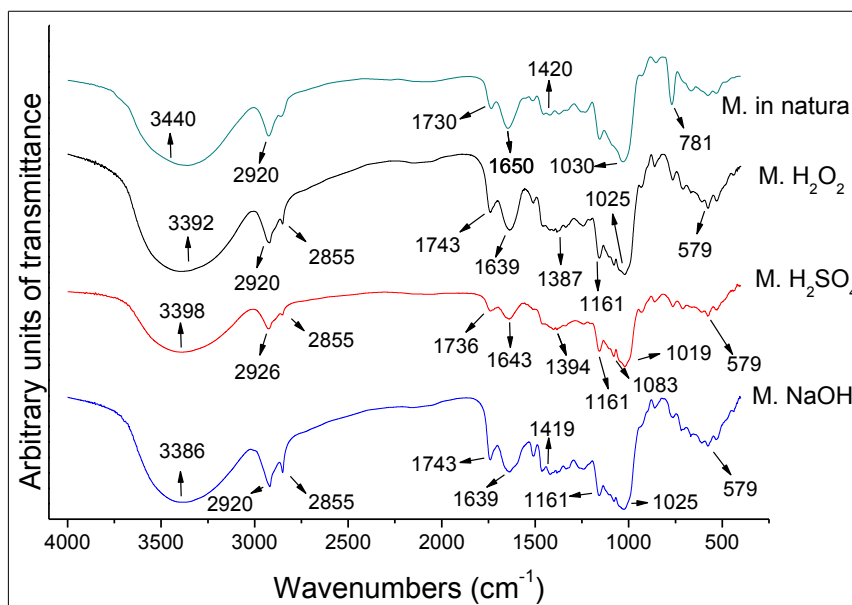


Figura 2. FT-IR para adsorventes a base de cascas de mandioca *in natura* (SCHWANTES et al., 2015) e modificados.

Por meio dos espectros em infravermelho é possível observar estiramentos vibracionais em 3368 à 3440 cm⁻¹, 2920 à 2855 cm⁻¹, 1730 à 1743 cm⁻¹, 1650 à 1639 cm⁻¹, 1420 à 11387 cm⁻¹, 1030 à 1019 cm⁻¹ e 781 cm⁻¹.

Cabe salientar que os espectros de infravermelho dos materiais modificados (M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH) quando sobrepostos com o material *in natura* (material de origem), indicaram que houve criação de sítios ativos, tal como os picos encontrados em 2855 cm⁻¹, 1161 cm⁻¹ e 579 cm⁻¹, bem como os picos obtidos em 1019 cm⁻¹, especificamente para o adsorvente M. H₂SO₄.

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias de varredura eletrônica para os adsorventes *in natura* e modificados.

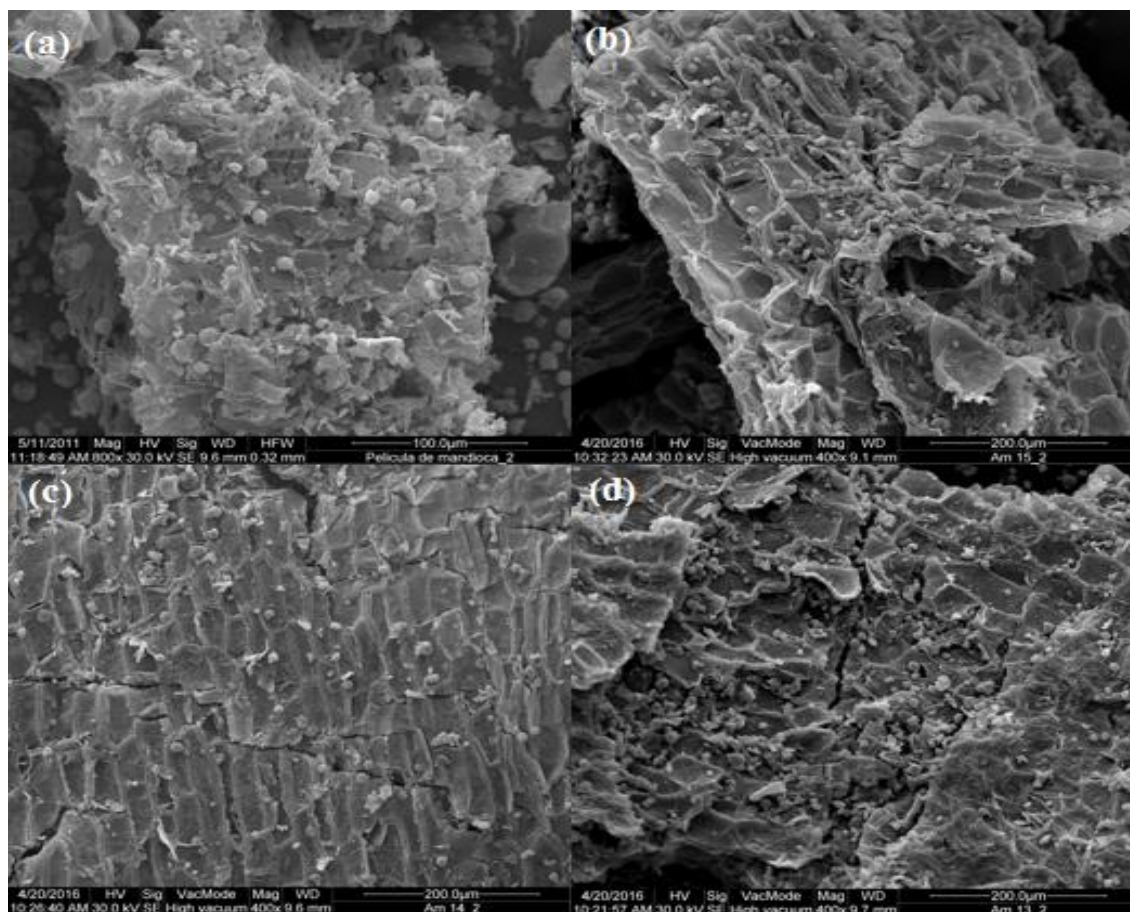


Figura 3. Microscopias eletrônicas de varredura para os adsorventes M. *in natura* (a) (SCHWANTES et al., 2015), M. H₂O₂ (b), M. H₂SO₄ (c) e M. NaOH (d).

Segundo Schwantes et al., (2015), as micrografias observadas na Figura 3 (a), para o adsorvente M. *in natura*, apresentam uma superfície de aspecto esponjoso e fibroso, com estrutura irregular e heterogênea. Nota-se algumas esferas presentes na micrografia, possivelmente indicando a presença de grânulos de amido residuais do material de origem. Também observa-se que os adsorventes modificados (Figura 3 a, b e c) apresentam superfície que lembra o material de origem (Figura 3a), entretanto, com alguns aspectos diferenciais em função de cada tratamento aplicado.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas termogravimétricas para os adsorventes modificados a base de cascas de mandioca.

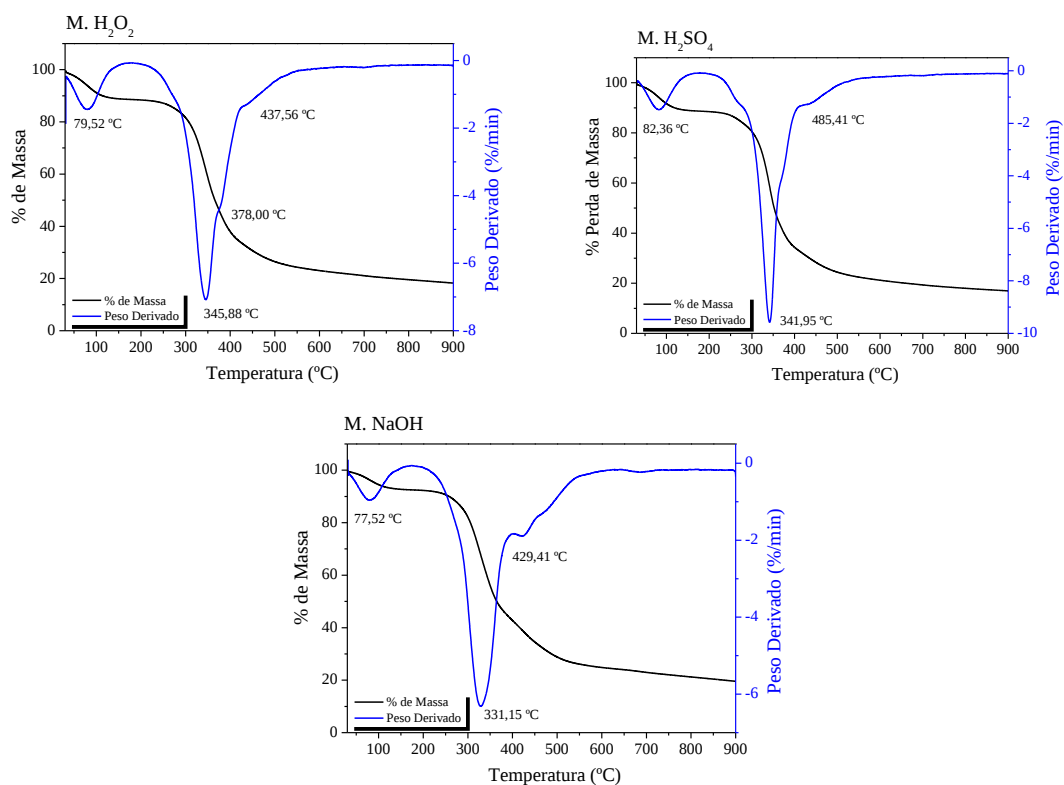


Figura 4. Curvas de TG para os adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

Os resultados obtidos na Figura 4 demonstraram que ocorreram deslocamentos quanto as temperaturas de decomposição térmica entre os adsorventes modificados (M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH), sendo observados, em primeira mão, três eventos.

Na Figura 5 são apresentadas as isotermas de BET, que são empregadas para determinação da área superficial específica dos adsorventes modificados, bem como volume e diâmetro de poro.

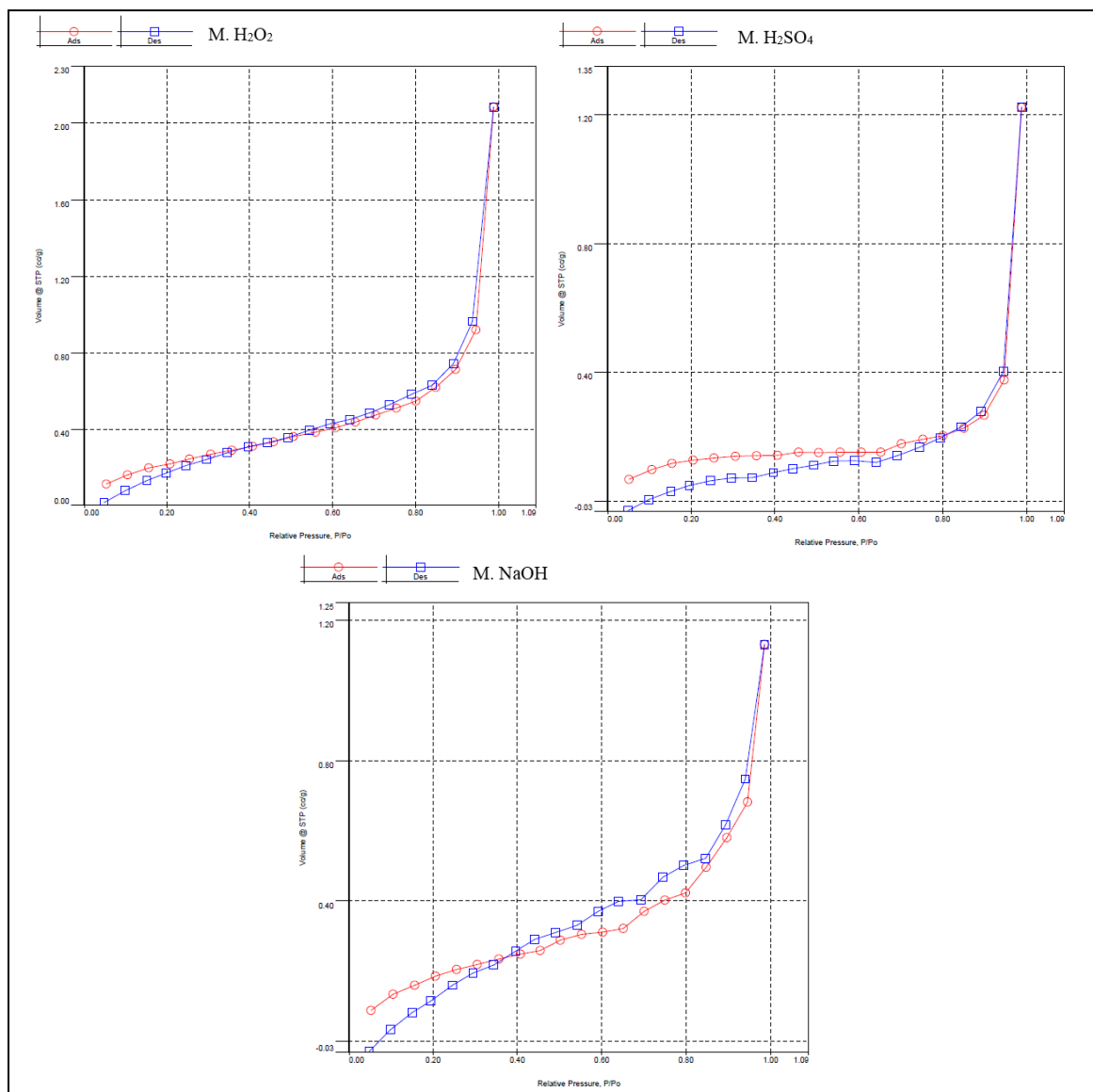


Figura 5. Isotermas de BET (adsorção e dessorção) para os adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

As isotermas de BET obtidas (Figura 5) assemelham-se, pela classificação, à isotermas do tipo II, que são as mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos ou pouco porosos. O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo p/p_0 , representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo p/p_0 , representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície — o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada. Os parâmetros área superficial, volume de poro e diâmetro de poro são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Porosidade dos adsorventes de casca de mandioca modificados

Parâmetros	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH
Área superficial (m ² g ⁻¹)	0,9156	0,4637	0,7017
Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,00307	0,00179	0,00146
Diâmetro de poro (nm)	1,734	3,295	1,924

3.2 Estudos preliminares envolvendo pH do meio e a massa adsorvente

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para os níveis propostos, referentes ao Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) para as variáveis massa de adsorvente *versus* pH da solução *versus* quantidade adsorvida no equilíbrio.

Tabela 4. Matriz de planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central e valores médios da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para adsorventes *in natura* e modificados

Ensaio	Variáveis		Q _{eq} (mg g ⁻¹) Cd (II)				Q _{eq} (mg g ⁻¹) Pb (II)				Q _{eq} (mg g ⁻¹) Cr (III)			
	Massa (mg)	pH	M. <i>in natura</i>	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. <i>in natura</i>	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. <i>in natura</i>	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH
1	396,39	3,60	1,158	1,157	1,065	1,231	1,191	1,179	1,089	1,176	1,220	1,201	1,242	1,217
2	1103,61	3,60	0,434	0,418	0,379	0,448	0,428	0,421	0,397	0,421	0,440	0,437	0,447	0,437
3	396,39	6,40	1,210	1,163	1,120	1,239	1,198	1,175	1,131	1,177	0,950	0,992	1,066	0,986
4	1103,61	6,40	0,435	0,419	0,413	0,449	0,427	0,422	0,404	0,419	0,339	0,342	0,376	0,340
5	750,00	5,00	0,646	0,596	0,602	0,661	0,630	0,621	0,590	0,617	0,595	0,597	0,623	0,561
6	250,00	5,00	1,875	1,783	1,748	1,983	1,890	1,856	1,795	1,855	1,766	1,795	1,809	1,596
7	750,00	7,00	0,638	0,623	0,606	0,659	0,629	0,607	0,590	0,615	0,532	0,535	0,534	0,520
8	1250,00	5,00	0,388	0,369	0,365	0,392	0,378	0,369	0,356	0,366	0,358	0,358	0,368	0,335
9	750,00	3,00	0,647	0,549	0,582	0,658	0,626	0,611	0,578	0,614	0,599	0,611	0,607	0,639
10	750,00	5,00	0,598	0,604	0,605	0,658	0,622	0,614	0,585	0,613	0,580	0,594	0,612	0,542
11	750,00	5,00	0,644	0,613	0,576	0,659	0,627	0,612	0,588	0,607	0,591	0,595	0,619	0,531
12	750,00	5,00	0,648	0,612	0,588	0,656	0,629	0,615	0,567	0,603	0,589	0,597	0,620	0,538

Os resultados ilustrados na Tabela 4 foram submetidos a análise de variância (ANOVA), os quais são apresentados na Tabela 5, para que possa ser evidenciado se há ou não diferença significativa para os parâmetros avaliados, no que diz respeito aos adsorventes M. *in natura*, M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH, na remoção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) de soluções contaminadas.

Tabela 5. Quadrados médios e resumo da análise de variância (ANOVA) referente ao modelo previsto para influência das massas de mandioca e pH da solução na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) para os adsorventes *in natura* e modificados

FV	GL	Cd(II)				Pb(II)				Cr(III)			
		M. <i>in natura</i>	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. <i>in natura</i>	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. <i>in natura</i>	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH
Massa (L)	1	1,621**	1,516**	1,401**	1,827**	1,685**	1,633**	1,492**	1,635**	1,430**	1,483**	1,549**	1,287**
Massa (Q)	1	0,335**	0,322**	0,287**	0,382**	0,356**	0,348**	0,332**	0,350**	0,302**	0,310**	0,319**	0,267**
pH (L)	1	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,027	0,021	0,015	0,030
pH (Q)	1	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,006	0,006	0,008	0,000
Massa x pH	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,003	0,002	0,004
Resíduo	6	0,009	0,006	0,008	0,011	0,009	0,008	0,009	0,008	0,011	0,010	0,007	0,003
Total	11												

Observa-se, na Tabela 4, diferença significativa, em nível de 1% de probabilidade, em todos os adsorventes estudados para a fonte de variação massa, tanto nos modelos linear quanto quadrático. Tais resultados demonstram que os adsorventes *M. in natura*, *M. H₂O₂*, *M. H₂SO₄* e *M. NaOH* dependem intimamente da quantidade de adsorvente disponível, não dependendo do pH do meio, ao menos no presente experimento, na faixa estudada.

São ilustradas, na Figura 6 (a, b e c), as superfícies de resposta para a adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) por meio dos adsorventes *M. in natura*, *M. H₂O₂*, *M. H₂SO₄* e *M. NaOH*.

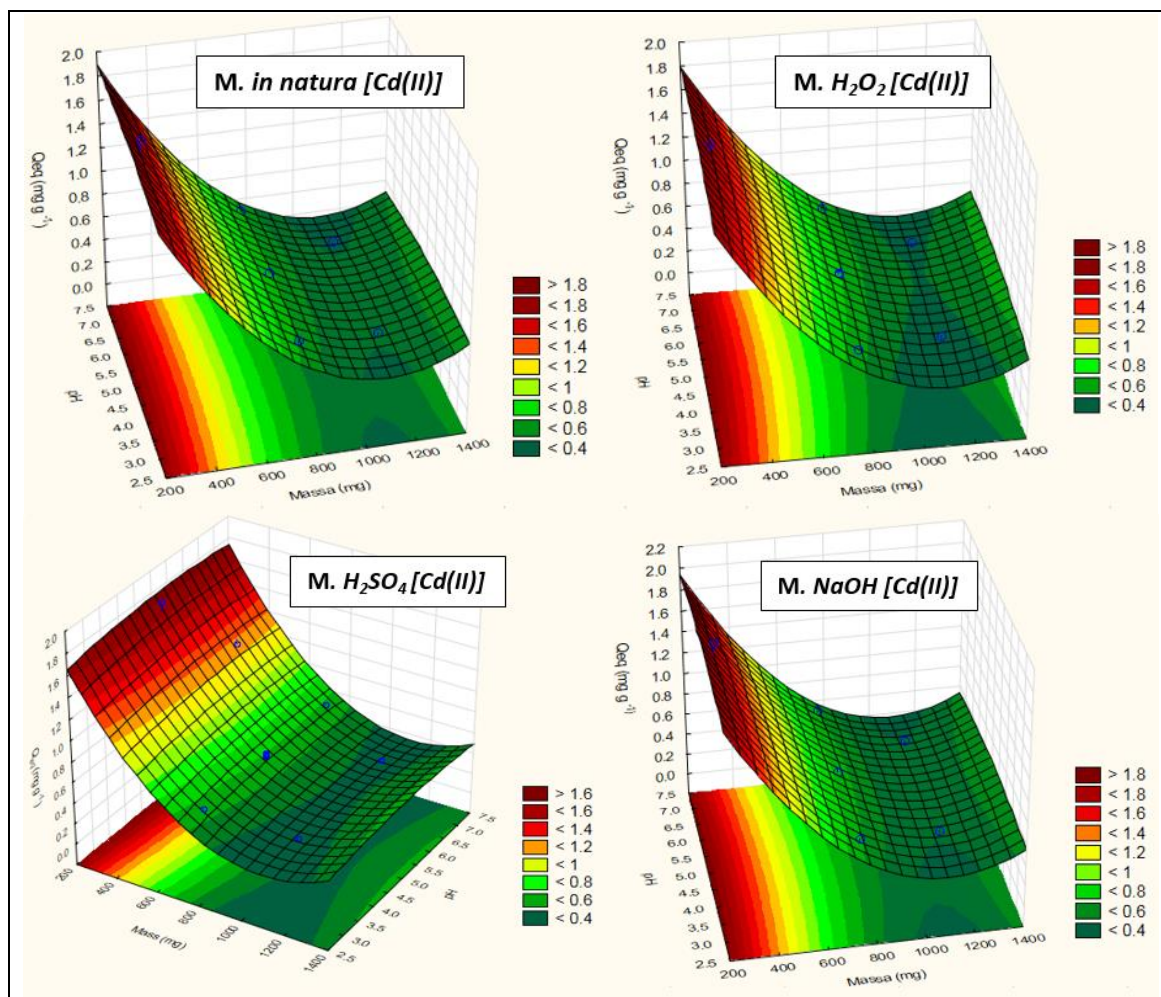


Figura 6a. Gráficos referente as superfícies de resposta obtidas na adsorção de Cd(II) por meio de materiais modificados a base de casca de mandioca, em função da massa de adsorvente e do pH da solução.

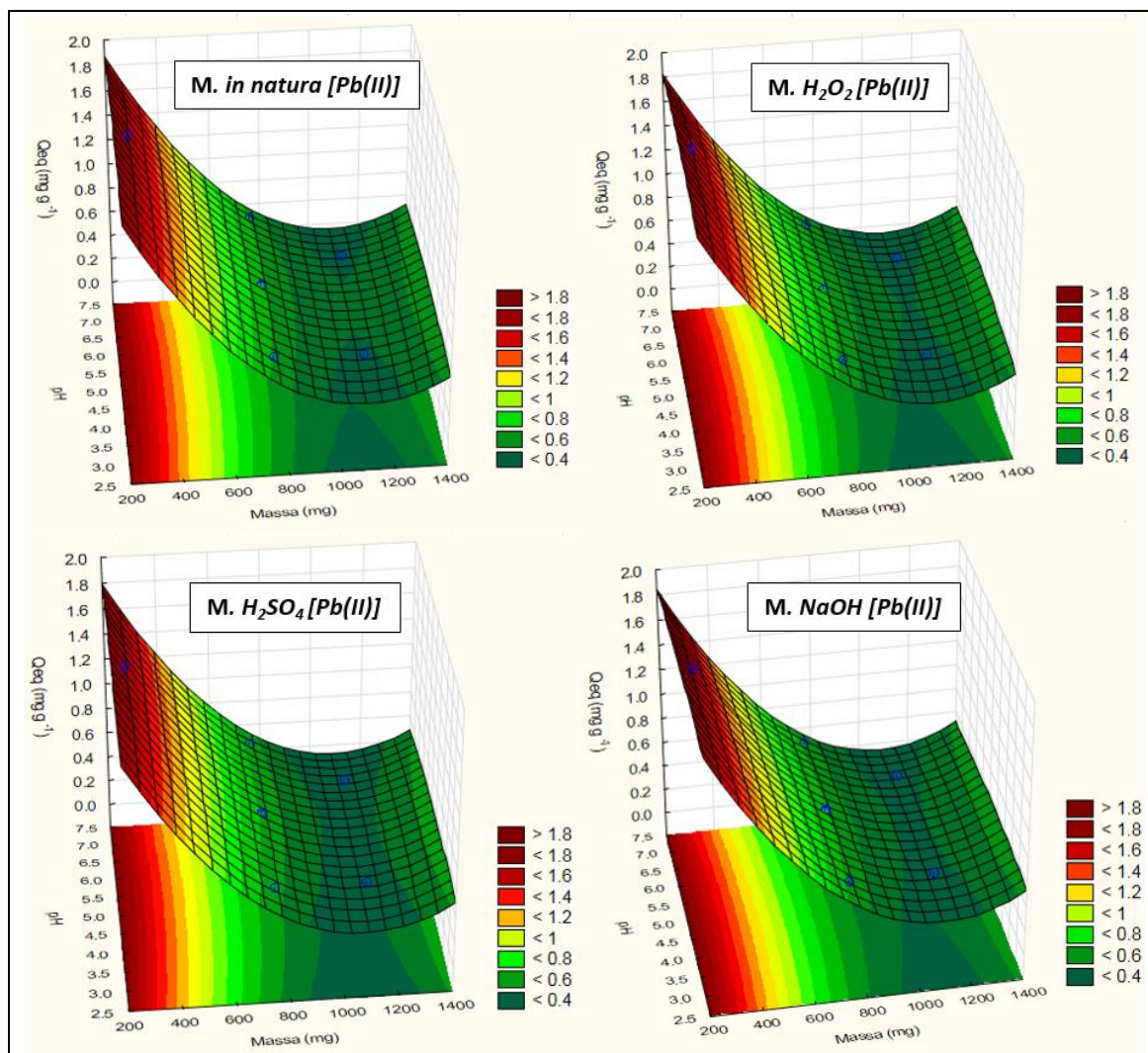


Figura 6b. Gráficos referente as superfícies de resposta obtidas na adsorção de Pb(II) por meio de materiais modificados a base de casca de mandioca, em função da massa de adsorvente e do pH da solução.

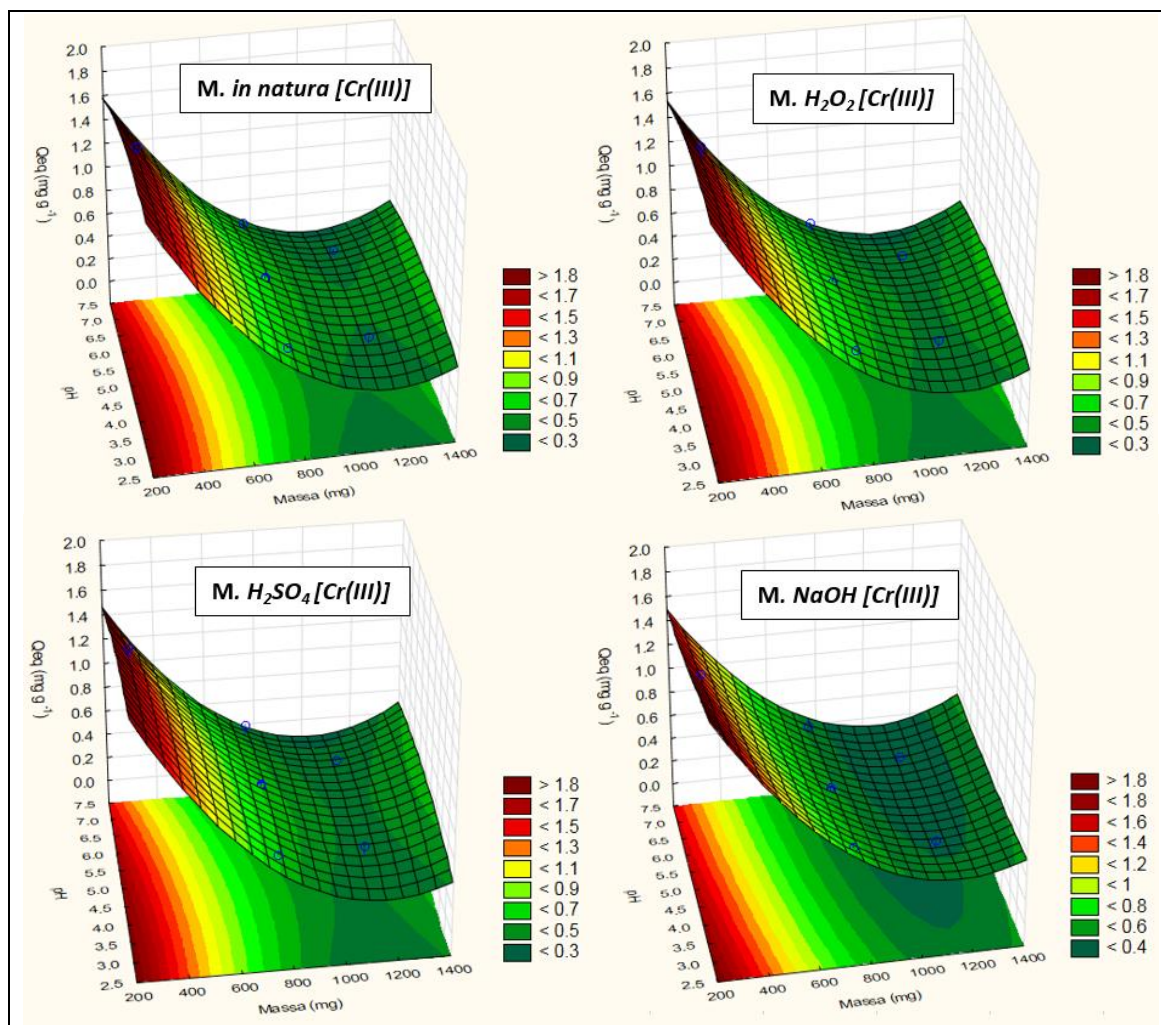


Figura 6c. Gráficos referente as superfícies de resposta obtidas na adsorção de Cr(III) por meio de materiais modificados a base de casca de mandioca, em função da massa de adsorvente e do pH da solução.

Como pode ser observado na Figura 6 (a, b e c) e Tabela 5, nas condições experimentais da presente pesquisa, as faixas de pH estudadas não influenciaram a adsorção de Cd(II), Pb(II) ou Cr(III), todavia, observa-se que as maiores taxas de adsorção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) (mensuradas pela quantidade adsorvida Q_{eq} ou Q_{ads}) ocorreram para massas adsorventes mais próximas a 200 mg.

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 2 são ajustadas matematicamente pelas equações de regressão linear múltipla (x, y e z), para a remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados e *in natura*, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 5. Equações matemáticas lineares múltiplas obtidas a partir das superfícies de resposta para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes a base de cascas de mandioca modificada quimicamente e *in natura*

Metal	Adsorvente	Equação	R ²
Cd	M. <i>in natura</i>	$z = 2,31392 - 0,00389216x + 0,00000183x^2 + 0,0994207y - 0,00765268y^2 - 0,00002575xy$	0,970
	M. H ₂ O ₂	$z = 2,22661 - 0,00391300x + 0,00000179x^2 + 0,1135094y - 0,010198y^2 - 0,0000021231xy$	0,979
	M. H ₂ SO ₄	$z = 2,09311 - 0,00367333x + 0,00000169x^2 + 0,117596y - 0,0099065y^2 - 0,00001022567xy$	0,969
	M. NaOH	$z = 2,49556 - 0,00426238x + 0,00000195x^2 + 0,106341y - 0,01022994y^2 - 0,00000413033xy$	0,969
Pb	M. <i>in natura</i>	$z = 2,42402 - 0,00410920x + 0,00000188x^2 + 0,091384y - 0,00873871y^2 - 0,00000392186xy$	0,973
	M. H ₂ O ₂	$z = 2,40349 - 0,00408627x + 0,00000186x^2 + 0,090141y - 0,0092527y^2 + 0,0000022304xy$	0,975
	M. H ₂ SO ₄	$z = 2,20750 - 0,00386993x + 0,00000182x^2 + 0,108006y - 0,008937y^2 - 0,0000172072xy$	0,969
	M. NaOH	$z = 2,44355 - 0,00408057x + 0,00000187x^2 + 0,0706209y - 0,006958y^2 - 0,0000014771xy$	0,974
Cr	M. <i>in natura</i>	$z = 2,60020 - 0,00422655x + 0,00000173x^2 + 0,04990993y - 0,015409y^2 + 0,00008415263xy$	0,964
	M. H ₂ O ₂	$z = 2,49313 - 0,00414079x + 0,00000176x^2 + 0,08114590y - 0,015967y^2 + 0,00005636427xy$	0,965
	M. H ₂ SO ₄	$z = 2,46274 - 0,00418541x + 0,00000178x^2 + 0,10776064y - 0,0177875y^2 + 0,0000522846xy$	0,977
	M. NaOH	$z = 2,92410 - 0,00392245x + 0,00000163x^2 - 0,149982207y + 0,005562y^2 + 0,00006738493xy$	0,986

3.3 Estudos envolvendo a cinética de adsorção

Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH e o efeito do tempo de contato entre os adsorventes modificados e ions metálicos.

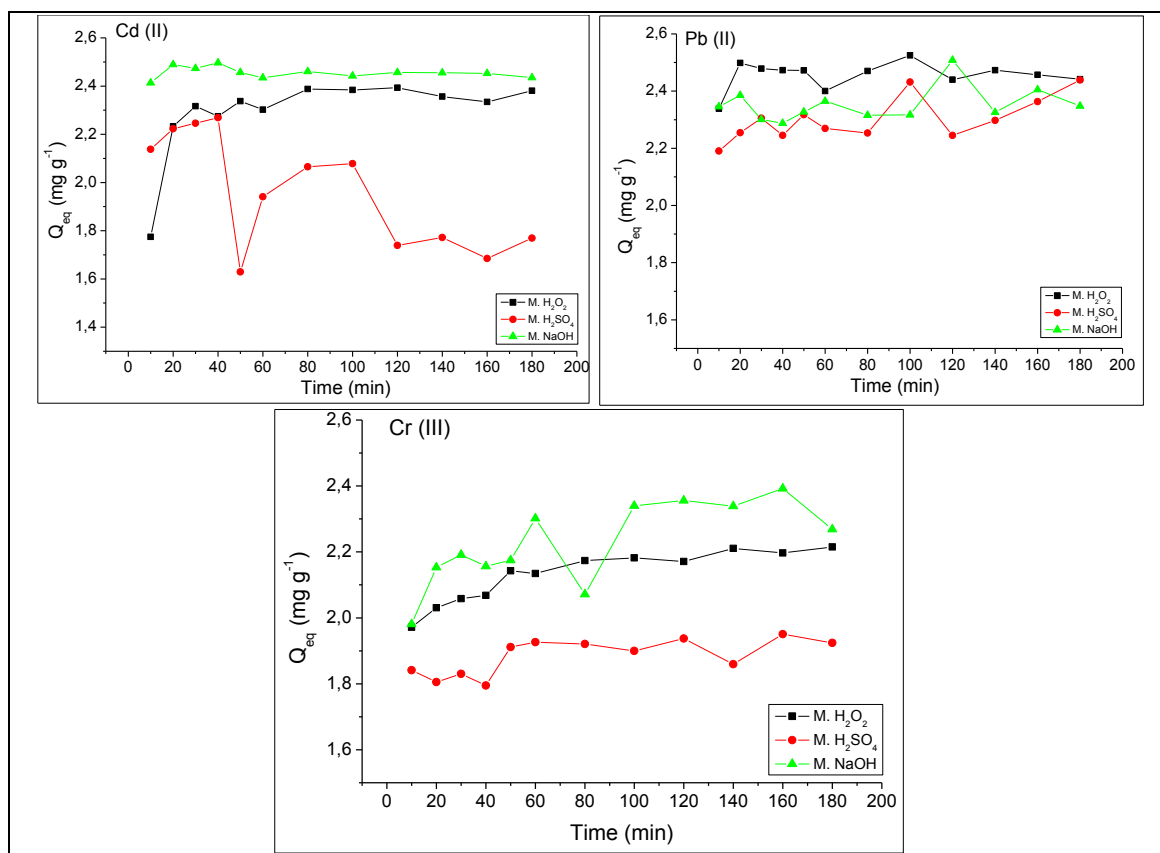


Figura 7. Tempo de equilíbrio físico-químico entre os adsorventes modificados e soluções monoelmentares de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Os resultados obtidos na Figura 7, referentes a influência do tempo de contato entre adsorvato/adsorvente, foram linearizados por meio dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para os adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH, empregados na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas.

Nas Tabelas 7 e 8 estão ilustrados os resultados dos parâmetros cinéticos inerentes as linearizações pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos referentes aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, obtidos pelo uso dos adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas

Parâmetros/ Adsorventes	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄ (Reta A)	M. H ₂ SO ₄ (Reta B)	M. NaOH	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH
Pseudo-primeira	Cd-----			Pb-----			Cr-----			
K ₁ (min ⁻¹)	-0,0397	0,0084		0,0008	-0,0059	-0,0046	-0,0053	-0,0161	-0,0218	-0,0184
Q _{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	0,3846	0,1339		0,0425	0,1757	0,2365	0,2338	0,2160	0,1404	0,3513
R ²	0,778	0,707		0,034	0,740	0,578	0,857	0,921	0,908	0,878
Pseudo-segunda										
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,4051	-0,0922		-1,4705	-2,3101	0,2235	0,6637	0,2546	0,5264	0,1757
Q _{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	2,3833	1,7042		2,4428	2,4549	2,3867	2,3820	2,2247	1,9309	2,3540
R ²	0,999	0,990		0,999	0,999	0,997	0,998	0,999	0,999	0,996
Elovich										
a (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	2,1465	2,0601	4,1905	2,5142	2,5306	2,1624	2,2250	1,8690	1,7040	1,8696
b (g mg ⁻¹)	0,0454	0,0599	-0,4842	-0,0139	-0,0153	0,0211	0,0211	0,0667	0,0474	0,1019
R ²	0,639	0,883	0,713	0,610	0,688	0,768	0,709	0,982	0,850	0,949
Q _{eq} (exp.) (mg g ⁻¹)	2,2896	1,9629		2,4556	2,4557	2,3010	2,3526	2,1296	1,8835	2,2273

K₁: constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq}: quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K₂: constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; a: constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; b: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R²: coeficiente de determinação.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos inerentes ao modelo de difusão intrapartícula para remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) por meio dos adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH

Adsorventes	Difusão intrapartícula	Cd -----		Pb -----	Cr -----
		Reta A	Reta B		
M. H ₂ O ₂	K _{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,0116		-0,0041	0,0183
	C _i (mg g ⁻¹)	2,2346		2,5030	1,9834
	R ²	0,555		0,667	0,908
M. H ₂ SO ₄	K _{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,0284	-0,0710	0,0086	0,0134
	C _i (mg g ⁻¹)	2,1038	2,6272	2,1815	1,7690
	R ²	0,780	0,678	0,709	0,928
M. NaOH	K _{id} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	-0,0035		0,0049	0,0323
	C _i (mg g ⁻¹)	2,4865		2,2744	1,9919
	R ²	0,512		0,626	0,847

K_{id}: constante de difusão intrapartícula; C_i: sugere a espessura do efeito da camada limite; R²: coeficiente de determinação.

Em uma análise preliminar dos dados, observa-se em primeira mão nas Tabelas 7 e 8, que de todos os modelos cinéticos avaliados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou os melhores ajustes matemáticos para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

O modelo de difusão intrapartícula pressupõe a ocorrência de difusão da partícula do adsorvato (Cd, Pb ou Cr no presente estudo) para dentro da partícula adsorvente (M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH no presente estudo). Neste sentido, ao observarmos os dados obtidos notou-se a possibilidade da ocorrência da difusão intrapartícula em vários estágios. Desta forma, foi realizada a fragmentação da reta em dois segmentos, afim de observar ajuste do modelo de difusão em, ao menos, um dos intervalos de tempo avaliados, conforme observado na Tabela 8 para o adsorvente M. H₂SO₄ na remoção de Cd(II).

De maneira similar, na Tabela 7 também foi realizada a fragmentação da reta, buscando melhores ajustes ao modelo de Elovich para o adsorvente M. H₂SO₄ na remoção de Cd(II). Todavia, apesar da fragmentação da reta, não foi encontrado bom ajuste (R^2) aos dados observados, de forma que os modelos de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula não explicam de maneira satisfatória a adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

Apenas uma exceção foi observada, o adsorvente M. H₂SO₄ na remoção de Cr(III) apresentou bom ajuste (R^2) ao modelo de Elovich, sendo que tais resultados são descritos e discutidos em seguida.

3.4 Estudos das isotermas de adsorção

A partir dos resultados obtidos para os testes de equilíbrio de sorção foram construídas isotermas de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III), as quais foram linearizadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e D-R, conforme ilustra a Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros referentes aos modelos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos materiais M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH

Parâmetros		M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH	M. H ₂ O ₂	M. H ₂ SO ₄	M. NaOH
		Cd(II)			Pb(II)			Cr(III)		
Langmuir	Q_m	13,42	7,058	19,539	21,678	24,004	42,463	43,975	10,074	54,645
	K_L	0,026	0,017	0,006	0,022	0,019	0,002	0,013	0,049	0,010
	R_L	0,163	0,224	0,467	0,188	0,207	0,667	0,273	0,093	0,329
	R^2	0,993	0,980	0,996	0,994	0,938	0,996	0,990	0,964	0,870
Freundlich	K_f	1,967	1,565	3,634	2,510	1,692	3,393	2,025	1,420	5,448
	n	2,287	1,020	1,678	1,764	1,488	0,762	2,700	3,031	3,580
	R^2	0,934	0,977	0,902	0,980	0,977	0,931	0,855	0,862	0,834
D-R	Q_d	0,0004	0,0004	0,0003	0,0006	0,0012	0,0004	0,0007	0,0003	0,0003
	E	12,109	10,709	12,846	10,460	9,301	14,809	10,847	11,456	15,285
	R^2	0,982	0,968	0,895	0,973	0,992	0,992	0,963	0,975	0,971

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.

Observando-se os valores apresentados na Tabela 9, nota-se predominância de bons ajustes matemáticos para os modelos de Langmuir, o qual sugere, para o presente estudo, ocorrência de adsorção em monocamadas de Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Isto se deve, a ocorrência de valores de R^2 próximos a 1,0, indicando bom ajuste matemático, como observado nos seguintes adsorventes modificados: M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH na adsorção de Cd(II); M. H₂O₂, e M. NaOH na adsorção de Pb(II); e M. H₂O₂ e M. H₂SO₄ na adsorção de Cr(III).

Todavia, também observa-se, em alguns casos específicos, bons ajustes (R^2) para o modelo de Freundlich, que sugere ocorrência de adsorção em multicamadas: M. H₂SO₄ na adsorção de Cd(II); e M. H₂O₂ e M. H₂SO₄ na adsorção de Pb(II).

Esses dados (Tabela 9), quando confrontados, sugerem ocorrência de adsorção em mono e multicamadas, quando é empregado o adsorvente M. H₂SO₄ na remoção de Cd(II), assim como quando utiliza-se M. H₂O₂ na remoção de Pb(II), pois, nestes casos, ocorrem bons ajustes matemáticos para Langmuir e Freundlich. Tal comportamento, bem como os demais parâmetros lineares destes modelos matemáticos, serão discutidos mais a frente.

Também observa-se bons ajustes matemáticos para o modelo de D-R por M. H₂O₂ na remediação de Cd(II), bem como para M. H₂SO₄ e M. NaOH na remediação de Pb(II).

3.5 Efeito da temperatura ao processo de adsorção

Foi avaliada a influência da temperatura ao processo de remoção dos metais Cd(II), Pb(II) e Cr(III) por meio do uso dos adsorventes modificados M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH, sendo que tais resultados são expressos na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes modificados a base de cascas de mandioca na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)

Materiais	Temp. °C	Cd(II)					Pb(II)					Cr(III)				
		Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²	Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²	Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²
M. H ₂ O ₂	15	6,4	3,0				11,8	-3,6				10,9	-1,4			
	25	6,1	2,6				10,7	-1,7				10,5	-1,2			
	35	7,8	2,1	15,5	43,6	0,93	10,0	0,3	-59,5	-194,2	0,92	10,7	-1,1	-5,7	-15,1	0,93
	45	8,7	1,7				10,5	2,2				10,5	-0,9			
	55	9,0	1,3				10,7	4,1				10,1	-0,8			
M. H ₂ SO ₄	15	5,6	3,8				10,9	-1,0				10,1	-0,2			
	25	6,0	3,7				7,7	1,1				8,6	0,2			
	35	6,3	3,7	5,6	6,5	0,98	7,5	3,1	-59,6	-203,9	0,80	9,2	0,5	-9,9	-34,0	0,99
	45	6,2	3,6				8,6	5,2				9,6	0,8			
	55	6,9	3,5				8,4	7,2				8,8	1,2			
M. NaOH	15	12,5	-5,2				11,8	21,5				11,6	-3,2			
	25	11,6	-4,3				11,7	22,2				11,7	-4,0			
	35	11,5	-3,5	-29,7	-85,2	0,90	11,6	23,0	-0,26	-75,5	0,90	11,7	-4,7	18,1	74,1	0,90
	45	11,9	-2,6				11,5	23,8				11,9	-5,4			
	55	11,2	-1,8				11,7	24,5				12,0	-6,2			

Q_{eq} (mg g⁻¹); ΔG (KJ mol⁻¹); ΔH (KJ mol⁻¹); ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹).

Na Tabela 10 observa-se que a quantidade adsorvida de metais (Q_{eq}) foi distinta para os adsorventes estudados, sendo que na remoção de Cd(II) os adsorventes M. H₂O₂ e M. H₂SO₄, assim como o adsorvente M. NaOH para adsorção de Cr(III), apresentaram maiores remoções com a elevação da temperatura do sistema.

Em contrapartida, observa-se que o adsorvente M. NaOH na remoção de Cd(II), assim como os adsorventes M. H₂O₂ e M. H₂SO₄ na remoção de Pb(II) e Cr(III), apresentam diminuição da remoção de metal em função da elevação da temperatura do sistema.

Já para os demais adsorventes modificados não foi observada grande diferença quanto a quantidade adsorvida de metal *versus* temperatura do sistema. Cabe, salientar ainda, que os demais parâmetros termodinâmicos obtidos apresentados na Tabela 10 serão discutidos em tópicos a seguir.

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos adsorventes modificados quimicamente

Observa-se, na Tabela 2, a ocorrência de alterações quanto a constituição química do componente da biomassa de cascas de mandioca, após o tratamento com soluções 0,1 mol L⁻¹ de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH por 6 horas, a 200 rpm e 60°C. Tais soluções químicas atuaram como extratores, removendo teores de elementos químicos presentes na biomassa *in natura*, ocasionando alterações que resultaram nos adsorventes modificados M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

Também é possível notar que a solução de modificador de H₂SO₄, um ácido forte e reconhecido como um desidratador potente, resultou em uma extração superior de elementos metálicos a partir de cascas de mandioca, porque foram encontradas concentrações inferiores dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe e Pb em sua composição.

Como ilustrado na Figura 1, as soluções modificantes (H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH), aliadas ao tempo de agitação e temperatura (65°C), ocasionaram mudanças quanto ao pH_{PCZ} dos adsorventes, que foi alterado para valores superiores ou inferiores ao pH_{PCZ} do material *in natura*.

A adsorção de cátions, como no caso da presente pesquisa, os íons Cd(II), Pb(II) e Cr(III), deve ser favorecida por valores de pH do meio superiores ao pH_{PZC}, pois nestes casos, segundo Tagliaferro et al. (2011), a superfície do adsorvente apresenta predominâncias de cargas negativas.

Os resultados (Figura 1 e Tabela 2) demonstraram que a simples lavagem da biomassa vegetal residual com agentes químicos, com energia adicionada ao sistema (60 °C), foi suficientemente capaz de causar modificações à biomassa.

A justificativa para a presença de Pb nos adsorventes *in natura* e modificados (antes mesmo do processo de adsorção de Pb) é de que sua origem provável seja a contaminação do solo onde as plantas de mandioca foram cultivadas. Gonçalves Jr. et al. (2011) mencionam que plantas de trigo, quando cultivadas em solos contendo metais tóxicos como Pb, apresentaram teores de Pb nos seus tecidos, principalmente nos tecidos radiculares.

Nos espectros apresentados na Figura 2, é observada a presença de uma banda larga e forte em 3440 à 3386 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H.

A banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, lignina, celulose e, principalmente, água absorvida (STUART, 2004; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A banda em 2920 à 2926 cm^{-1} pode ser atribuída a um alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007).

Segundo Horn et al. (2011) e Pastore et al. (2004), as bandas compreendidas em 1730 à 1743 cm^{-1} podem ser um indicativo da presença de grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona presentes nas ligninas e nas celulosas presentes nas cascas de mandioca.

Além do mais, Stuart (2004) comenta que as bandas observadas na região proximal entre 1730 à 1743 cm^{-1} podem indicar o alongamento vibracional das ligações C=O presente nos grupos carboxílicos.

As bandas situadas 1650 à 1639 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos (HAN et al., 2010). As bandas observadas em 1083 à 1025 cm^{-1} também podem ser atribuídas ao estiramento C-O, presente em inúmeros grupos funcionais na molécula de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995; GUO et al., 2008).

Segundo Stuart (2004) os picos observados entre 1000 e 1300 cm^{-1} indicam alongamentos vibracionais das ligações C-O, que podem, segundo o autor, indicar a presença de grupos fenólicos, os quais são comprovadamente produzidos pelo metabolismo secundário dos vegetais (rota do ácido chiquímico e ácido melavônico) (TAIZ e ZEIGER, 2004).

Já os picos encontrados em 781 cm^{-1} são um forte indicativo da presença de compostos aromáticos dissubstituídos, em ligações entre H adjacentes, possivelmente produzidos pelo metabolismo secundário das plantas (TAIZ e ZEIGER, 2004; PEREIRA, 2010).

Desta forma segundo Sharma et al. (2006) e Pehlivan (2009), a adsorção de metais por resíduos vegetais, materiais naturais e resíduos agronidustriais pode ser atribuída à presença de diversos grupos funcionais presentes na estrutura de macromoléculas como lignina, proteínas e carboidratos, tais como álcoois, grupos carboxílicos, grupos fenólicos,

os quais contribuem para formação de sítios ativos e consequente adsorção de íons metálicos.

Cabe salientar que os espectros de infravermelho dos materiais modificados (M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH), quando sobrepostos com o material *in natura* (material de origem), indicam que houve criação de como os picos obtidos em 1019 cm⁻¹ para o adsorvente M. H₂SO₄.sítios ativos, tal como os picos encontrados em 2855 cm⁻¹, 1161 cm⁻¹ e 579 cm⁻¹, bem

De acordo com e Stuart (2004), os picos obtidos em 1161 cm⁻¹ possivelmente indicam a presença dos alongamentos vibracionais das ligações C-O presente em ácidos carboxílicos, um dos principais responsáveis pela formação de sítios ativos na superfície adsorvente.

Stuart (2004) comenta, ainda, que os picos obtidos nos adsorventes modificados em 2855 cm⁻¹ podem ser um indicativo do alongamento vibracional das ligações C-H presente em aldeídos.

Já os picos obtidos em 579 cm⁻¹ sugerem o alongamento de grupamentos com ligações S-S, que podem indicar a presença de aminoácidos como cisteína [SCH₂CH(NH₂)CO₂H]₂, ácidos lipóicos (C₈H₁₄O₂S₂) e outros. Tanto a cisteína, que é um aminoácido essencial, quanto o ácido lipólico, que é um agente oxidante produzido pelo metabolismo vegetal secundário, são compostos conhecidamente produzidos por vegetais, como relata a bibliografia (TAIZ e ZEIGER, 2004; PEREIRA, 2010).

De maneira geral, os resultados obtidos nos espectros de infravermelho corroboram com a hipótese de que as soluções de H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH foram efetivas na modificação das cascas de mandioca, formando novos sítios ativos.

As micrografias observadas na Figura 3 a, para o adsorvente M. *in natura*, apresentam uma superfície de aspecto esponjoso e fibroso, com estrutura irregular e heterogênea.

Como podemos observar na Figura 3 b, c e d, correspondente as modificações químicas pelos reagentes químicos H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH, respectivamente, os adsorventes modificados conservam as características do seu precursor (M. *in natura*, Figura 3a), entretanto, com algumas modificações marcantes observáveis. Nestes casos, observam-se estruturas que lembram as células do vegetal de origem.

O peróxido de hidrogênio, um poderoso agente oxidante, ocasionou algumas mudanças na superfície do adsorvente M. H₂O₂. Observa-se na Figura 3 b que o material M. H₂O₂ apresenta-se com superfície heterogênea, lembrando a forma de escamas.

Na Figura 3c, referente ao adsorvente M. H_2SO_4 , diferentemente das demais, observa-se uma superfície relativamente homogênea, com estrutura plana, aparentemente pouco porosa, lembrando a forma de escamas, apresentando, também, algumas fissuras proeminentes, possivelmente em função da desidratação oriunda do uso do ácido sulfúrico, que é reconhecidamente um poderoso desidratante.

A soda cáustica é uma base forte, altamente solúvel e reconhecidamente corrosiva, que, ao entrar em contato com as cascas de mandioca ocasionou mudanças a sua estrutura superficial, conforme demonstra a Figura 3 d. A micrografia da Figura 3 d ilustra uma superfície irregular, heterogênea, com fissuras (quebras) do adsorvente, com superfície que lembra a forma de escamas.

Em suas pesquisas, Pires et al. (2006) observaram que os teores de lignina e celulose em biomassa de bagaço de cana de açúcar podem diminuir, a medida que ocorre o aumento das doses de NaOH no meio. Tal como a cana de açúcar, as cascas de mandioca também são ricas em lignina e celulose, e, de igual maneira, o tratamento com NaOH pode igualmente ocasionar redução dos teores destes compostos pela sua hidrólise.

Distintos eventos podem ser observados nas curvas de TG e DTG ilustradas na Figura 4. Para o adsorvente M. H_2O_2 observam-se quatro eventos, sendo o primeiro derivado da perda de água e outros compostos voláteis em 79 °C, com perda de 6% da massa do material adsorvente. De acordo com a ilustração, em 210 °C inicia-se a decomposição de compostos orgânicos constituintes da casca de mandioca (perda de 39% da massa adsorvente), tais como lignina, celulose e hemicelulose. Também observa-se um terceiro e quarto evento, em 378 e 437 °C, onde acredita-se que ocorra a degradação final das matrizes lignocelulósicas e restos de cinzas de compostos não incinerados, resultando em perdas de cerca de 69% da massa do material (TSERKI et al., 2005).

Para o adsorvente M. H_2SO_4 (Figura 4), observa-se perda de água e compostos voláteis em 82 °C, resultando perda de 7% da massa total da amostra. Com a gradual elevação da temperatura até 341 °C boa parte dos compostos orgânicos constituintes do adsorvente são incinerados, tais como celulose, lignina e hemicelulose, resultando em perda de 45% da massa do adsorvente. Com o incremento da temperatura até 485 °C ocorre, ainda, a incineração de outros compostos, tais como o restante da matriz lignocelulósica, resultando em perdas de massa de 75% (VARMA et al., 1995; TSERKI et al., 2005).

Já para o material M. NaOH, observa-se perda de água e compostos voláteis em 77 °C, com perda de cerca de 4% da massa. A partir deste ponto até 331 °C ocorre a

incineração de compostos voláteis, tais como celulose, hemicelulose e lignina (35% da massa), restando apenas material inorgânico não volátil em temperaturas superiores a 426 °C, com pequena perda de massa em função da volatilização da matriz lignocelulósica (perda de 62% de massa) (PENHA et al., 2016).

De maneira geral, os perfis termogravimétricos apresentados são semelhantes entre si e similares ao da celulose e de outros lignocelulósicos reportados na literatura, tanto em número de eventos, como em faixas de temperaturas observadas (VARMA et al., 1995; TSERKI et al., 2005; PENHA et al., 2016).

Na Tabela 3, percebe-se que a área superficial específica (ASE) dos adsorventes modificados é, no geral, pequena. Dentre os valores obtidos destacamos o adsorvente M. H₂O₂, que apresenta os maior valores para ASE (0,91 m² g⁻¹), seguido por M. NaOH (0,70 m² g⁻¹) e M. H₂SO₄ (0,46 m² g⁻¹).

Na Tabela 3 observa-se que a área superficial dos adsorventes de mandioca modificada é pequena, quando comparada a valores obtidos para carvão ativado de cascas de café (130 a 391 m² g⁻¹) (PEREIRA, 2010), mas similar a outros resíduos de baixo valor, tais como casca de arroz (CHOCKALINGAM e SUBRAMANIAN, 2006) que obtiveram 0,68 m² g⁻¹, ou ainda Oliveira et al. (2005), que obteve 0,46 m² g⁻¹ para farelo de arroz, ou ainda Penha et al. (2016) que mesmo tratando quimicamente as cascas de arroz, não obteve valores superiores a 1,13 m² g⁻¹, com volume médio de poros de 1,94 e⁻³ cm³ g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 6,9 nm, ou seja, predominância de mesoporos.

Os volumes de poros obtidos nesta pesquisa (0,0031 e 0,0018 cm³ g⁻¹ para M. H₂O₂ e M. NaOH), são semelhantes aos obtidos por Penha et al., (2016) em cascas de arroz modificados (0,0019 cm³ g⁻¹).

Segundo Pereira (2010), poros com diâmetro situados entre 2,0 e 50,0 nm são considerados mesoporos, sendo, portanto, os adsorventes de mandioca modificada com predominância de micro e, em menor grau, mesoporos (Tabela 3).

Apesar de baixa área de superfície e baixo volume de poros, o que a priori desfavorece o processo de adsorção, esta não é a única condição determinante em um adsorvente de alta capacidade de remediação de poluentes.

As características estudadas nos adsorventes modificados levam a crer que, o processo de modificação proposto foi efetivo na alteração da estrutura dos adsorventes a base de cascas de mandioca.

Os resultados referentes as caracterizações realizadas nos adsorventes (composição química, pH_{PCZ}, IV, MEV, TG/DTG e BET) são de grande interesse, pois demonstram

que a simples lavagem da biomassa residual vegetal com agentes químicos, com adição de energia ao sistema (as modificações ocorreram em 60°C), foram capazes de ocasionar modificações a biomassa de mandioca. Cabe salientar que tais modificações serão favoráveis ou não ao processo de adsorção mediante outros estudos, tendo em vista que o processo de adsorção tende a ser específico para cada adsorvente/adsorvato.

4.2 Estudos preliminares envolvendo pH do meio e a quantidade adsorvente

Foi encontrada diferença significativa, em nível de 1% para a fonte de variação massa adsorvente para os modelos linear (L) e quadrático (Q) (Tabela 5), no que diz respeito aos adsorventes M. *in natura*, M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH para adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Não foram encontradas diferenças significativas para a fonte de variação pH, indicando que, nas condições em que foram realizadas as referidas pesquisas, a faixa de pH estudada não teve influência no processo de adsorção, seja para adsorventes *in natura* ou modificados na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Averiguando as superfícies de resposta (Figura 6 a, b e c), assim como as equações multivariadas resultantes (Tabela 6), observa-se que o adsorvente M. NaOH apresentou a maior taxa de remoção de Cd(II), 1,95 mg g⁻¹, cerca de 8% superior ao M. *in natura*.

Enquanto isso, para a remoção de Pb(II), os adsorventes modificados M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH apresentaram médias iguais ou ligeiramente superiores ao adsorvente M. *in natura*.

Já para a remoção de Cr(III), o adsorvente modificado M. H₂SO₄ apresentou maior taxa de remoção, adsorvendo 12% a mais que M. *in natura*, atingindo 1,60 mg g⁻¹ neste teste preliminar.

4.3 Estudos envolvendo a cinética de adsorção

De acordo com os resultados obtidos (Figura 7), observa-se que após 40 minutos de agitação, o sistema sortivo entra em equilíbrio químico, não havendo grandes incrementos para adsorção de Cd(II), Pb(II) ou Cr(III) pelos adsorventes M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH.

Quanto aos modelos cinéticos aplicados aos resultados da Figura 7, observam-se bons ajustes matemáticos (R^2) para o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo este aplicável satisfatoriamente em todos os adsorventes estudados (M. H_2O_2 , M. H_2SO_4 e M. NaOH) na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Cabe salientar ainda, que os valores de $Q_{eq\ exp}$ obtidos para o modelo de pseudo-segunda estão muito próximos dos valores experimentais ($Q_{eq\ exp.}$), demonstrando o excelente ajuste e precisão (FEBRIANTO et al., 2009) na estimativa da quantidade adsorvida quimicamente de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) (FAROOQ et al., 2011).

Já o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou ajustes matemáticos satisfatórios, não explicando de maneira adequada o fenômeno sortivo observado. Os valores de K_1 observados assumem, geralmente, valores negativos, indicando que a concentração de solutos na solução diminui com o aumento da tempo (BALDEZ et al., 2008).

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração adsorvida em um determinado tempo e a concentração adsorvida no equilíbrio é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global, ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segunda ordem. Estes modelos assumem, ainda, que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem e reação de segunda ordem (YANG e AL-DURI, 2005).

O modelo de Elovich apresentou bom ajuste matemático apenas para a adsorção de Cr(III) por meio de M. H_2SO_4 . Pelos resultados obtidos, observa-se que, para a adsorção de Cr(III) por meio de M. NaOH, nos instantes iniciais da adsorção ocorre predominância de quimissorção, como propõe o modelo de Elovich.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, o modelo que prediz a difusão intrapartícula, isto é, quando ocorre movimentação da partícula do metal para dentro dos poros do adsorvente, não apresentou ajustes matemáticos adequados, não sendo esta etapa limitante para a adsorção de Cd(II), Pb(II) ou Cr(III).

Em pesquisa semelhante, Schwantes et al. (2013), ao avaliar cinética de adsorção de Cd(II) por M. *in natura*, encontrou melhores ajustes matemáticos para o modelo de pseudo-segunda ordem, resultado que, segundo o autor, sugere adsorção química deste elemento pelo adsorvente.

Cabe salientar que a cinética de pseudo-segunda ordem descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (NETA et al. 2012).

4.4 Estudos das isotermas de adsorção

Os resultados obtidos nos estudos de equilíbrio de adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) pelos adsorventes modificados a base de cascas de mandioca foram utilizados para construção das isotermas de adsorção. Os resultados obtidos foram linearizados pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich (Tabela 9).

Observam-se bons ajustes para o modelo de Langmuir (Tabela 9), sugerindo adsorção em monocamadas de Cd(II) por M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH, Pb(II) por M. H₂O₂ e M. NaOH e Cr(III) por M. H₂O₂ e M. H₂SO₄.

Neste contexto, vale ressaltar que o adsorvente M. NaOH apresentou a maior capacidade de adsorção de Cd(II), removendo 19,5 mg g⁻¹, frente aos 7,0 e 13,4 dos adsorventes M. H₂O₂ e M. H₂SO₄.

Valores mais expressivos são encontrados para o adsorvente M. NaOH na remoção de Pb(II), sendo Q_m da ordem de 42,5 mg g⁻¹, 1,45 vezes superior à remoção encontrada por Schwantes et al. (2013) em experimento semelhante, em que foi obtido Q_m de 29,26 mg g⁻¹ para M. *in natura*.

Com relação a remoção de Cr(III), vale ressaltar a elevada capacidade adsorptiva do material M. H₂O₂, que obteve 43,9 mg g⁻¹ para Q_m , sendo esta taxa 15 vezes superior, quando comparada a resultados obtidos por Schwantes et al. (2015), ao avaliar o uso do material M. *in natura* na remoção de Cr(III), com Q_m de 2,85 mg g⁻¹. Resultado surpreendente, tendo em vista que apenas com pequenas modificações químicas o adsorvente M. H₂O₂ elevou sua capacidade sortiva 15 vezes, principalmente tratando-se do íon Cr(III), trivalente, que necessita de 3 sítios ativos positivos no adsorvente.

Entretanto, a Tabela 9 ilustra que os adsorventes modificados apresentaram valores de Q_m elevados, entretanto, baixos valores de K_L são observados, indicando que as forças de interação entre adsorvente/adsorvato não são fortes para nenhum dos metais estudados.

Os adsorventes modificados, na adsorção de Cr(III), apresentaram baixos valores para K_L , entretanto, alguns estudos demonstram que o carvão ativado, que é um excelente adsorvente para maioria dos poluentes, também pode apresentar baixa interação para

adsorvente/adsorvato (K_L), tais como indicaram Schwantes et al. (2015), com valor de K_L de 0,010 L mg⁻¹ e Rubio et al. (2013a), com valor de K_L de 0,094 L mg⁻¹.

Cabe salientar ainda que o processo de adsorção previsto pelo modelo de Langmuir foi favorável, uma vez que os valores de R_L variaram entre 0 e 1 (BHATTACHARYYA e SARMA, 2003).

Em alguns casos a adsorção aparenta ocorrer em mono e multicamadas simultaneamente, conforme ilustra a Tabela 9. Para a adsorção de Cd(II) pelo adsorvente M. H₂SO₄ e adsorção de Pb(II) por M. H₂O₂ observamos bons ajustes para Langmuir e Freundlich.

Nacke et al. (2013), ao pesquisar acerca da adsorção de metais por biomassa *in natura* de Jatropha, obteve bons ajustes (R^2) para ambos os modelos, sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas, tal qual observado para a adsorção de Cr(III) pelo adsorvente M. H₂O₂ no presente estudo.

Foram obtidos bons ajustes para o modelo de Freundlich, sugerindo adsorção em multicamadas de Cd(II) por M. H₂SO₄, Pb(II) por M. H₂O₂ e M. H₂SO₄. Nos casos supracitados o valor de n de Freundlich superior a 1, sendo este um forte indicativo de alta reatividade dos sítios ativos dos adsorventes (GONÇALVES Jr. et al., 2012), configurando, neste caso, adsorventes modificados recomendado para remoção de Cd(II) e Pb(II).

Ao confrontarmos os valores obtidos de K_f , observamos o adsorvente M. H₂SO₄ obteve 1,56 L mg⁻¹, 2,6 vezes superior ao obtido por Rubio et al. (2013b), que obteve valor de K_f de 0,582 L mg⁻¹ para remoção de Cd(II) utilizando-se de torta de crame *in natura*.

Já para o adsorvente M. H₂O₂, para remoção de Pb(II), foi obtido o valor de 2,51 L mg⁻¹ para K_f , superior a outros, tais como torta *in natura* de crame [(RUBIO et al., 2015) $K_f = 2,03$ L mg⁻¹], bioadsorvente de *Saccharomyces cerevisiae* [(FERREIRA et al., 2007) $K_f = 0,03$ L mg⁻¹] ou, até mesmo, carvão ativado sintetizado de cascas de melão [(MORENO-BARBOSA et al., 2013) $K_f = 0,026$ a 0,015 L mg⁻¹]. Tais resultados demonstram que a modificação química que resultou no adsorvente M. H₂O₂ foi efetiva, dotando-o de características favoráveis a adsorção de Pb(II) em multicamadas.

Foram observados bons ajustes para o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). Para a adsorção de Cd(II) por M. H₂O₂, e adsorção de Pb(II) por M. H₂SO₄ e M. NaOH. Para estes casos foram obtidos valores de “E” (energia média de sorção) superiores a 8 KJ mol⁻¹, sendo um indicativo de adsorção química (WAN NGAH et al., 2008).

4.5 Efeito da temperatura ao processo de adsorção

Foram desenvolvidos estudos afim de avaliar a influência da temperatura aos adsorventes modificados e sua relação na remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III). Entretanto, cabe salientar que, nestas pesquisas, em momento algum se visa determinar qual a temperatura ideal para a remoção dos metais, pois isso elevaria muito os custos operacionais (CRINI e BADOT, 2008), sendo totalmente inviável. Neste sentido, os estudos aqui desenvolvidos objetivaram trazer à tona informações que dizem respeito a natureza termodinâmica do processo sortivo, por meio dos parâmetros ΔG , ΔH e ΔS .

Os valores de ΔH indicam sistemas reacionais endotérmicos ($\Delta H > 0$) ou exotérmicos ($\Delta H < 0$) (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). Os resultados da Tabela 10 indicam que a adsorção de Cd (II) por M. H₂O₂ e M. H₂SO₄ é de caráter endotérmico, assim como a adsorção de Cr(III) por M. NaOH.

Ao passo que a adsorção de Cd(II) por M. NaOH, a remoção de Pb(II) por M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e M. NaOH, assim como a adsorção de Cr(III) por M. H₂O₂ e M. H₂SO₄, caracteriza-se por como um processo exotérmico, em função dos valores negativos assumidos por ΔH .

Segundo Wan Ngh e Hanafiah (2008), quando ΔG assume valores negativos isto é um indicativo da natureza espontânea da reação, enquanto que valores positivos para ΔS indicam um aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução durante o processo sortivo.

Desta forma, observa-se na Tabela 10 que a adsorção de Cd(II) por M. H₂O₂ e M. H₂SO₄, assim como a remoção de Pb(II) por M. NaOH, constituem-se de processo sortivos não espontâneos. Em contrapartida, a adsorção de Cd(II) por M. NaOH, bem como a adsorção de Cr(III) por M. H₂O₂ e M. NaOH constituem-se processos adsortivos espontâneos, devido aos valores negativos assumidos por ΔG .

Vale ressaltar ainda que o processo sortivo pode tornar-se espontâneo ou não, dependendo da temperatura do meio, a exemplos da adsorção de Pb(II) por M. H₂O₂ e M. H₂SO₄, ou ainda como no caso da remoção de Cr(III) por M. H₂SO₄. Nestes casos os ΔG apresenta valores negativos a partir de temperaturas mais brandas, tendendo a não espontaneidade do sistema com a elevação da temperatura.

Segundo Wan Ngh e Fatinathan (2010), quando ΔS assume valores positivos isto é um indicativo do aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução

durante o processo de adsorção, como ocorrido na remoção de Cd(II) por M. H₂O₂, M. H₂SO₄ e Cr(III) por M. NaOH.

4.6 Possibilidade de reuso do adsorvente

Foram obtidas as seguintes taxas de dessorção (eluição ácida) para Cd(II): M. H₂O₂ (60%); M. H₂SO₄ (62%) e M. NaOH (74%); para dessorção de Pb(II): M. H₂O₂ (65%); M. H₂SO₄ (53%) e M. NaOH (56%); e para dessorção de Cr(III): M. H₂O₂ (1%); M. H₂SO₄ (3%) e M. NaOH (1%).

Os resultados referentes a dessorção dos íons metálicos comprovam a possibilidade de reuso dos adsorventes mediante ação de uma solução ácida forte, que promova a extração destes elementos do sítio ativo, como observado para o uso de adsorventes de mandioca para Cd(II) e Pb(II).

Para Cr(III), os baixos valores de dessorção constituem-se de um forte indício de que este metal é adsorvido por ligações químicas (quimissorção), o que impossibilita o seu reuso em novos ciclos sortivos. Tal fato já foi observado por outros adsorventes citados pela bibliografia, tais como torta de sementes de moringa (MENEGHEL et al., 2013).

5 CONCLUSÃO

A caracterização dos adsorventes modificados sugere que a ocorrência de modificações a superfície dos adsorventes foi efetiva, pois as micrografias mostram alterações na superfície das cascas de mandioca, bem como os espectros de infravermelho demonstram a ocorrência de novos grupamentos funcionais, além de alterações na composição química dos materiais e diferenças quanto ao ponto de carga zero.

De maneira geral, as modificações aplicadas à casca de mandioca com a presença de NaOH geraram adsorventes com maiores capacidades de remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Os resultados obtidos sugerem que, de maneira geral, ocorre quimissorção de metais (Cd, Pb e Cr) em monocamadas, multicamadas ou, ainda, em alguns casos, ambos concomitantemente.

O uso de agentes modificantes em cascas de mandioca constituem-se como uma alternativa para produção de adsorventes de elevada capacidade de adsorção de metais (Cd, Pb e Cr), sem onerar o produto final.

O uso de tais resíduos sólidos (cascas de mandioca) como matéria prima para produção de adsorventes modificados surge como uma excelente alternativa para destinação destes resíduos, possibilitando inclusive agregar valor a um resíduo atualmente descartado.

6 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa produtividade em pesquisa e a CAPES pelas bolsas de pós-graduação e iniciação científica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU Z, İŞOĞLU İ. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v.40, p.3031–3044, 2005.

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.

ALVES. A. A. C. Fisiologia da mandioca In: Aspectos socioeconômicos e agrônômicos da mandioca 1 ed. Cruz das Almas – BA: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura Tropical,. cap. 7, p.139-169, 2006.

AOAC – Association of Official Analytical Chemist. *Official Methods of Analysis*. 18th ed. Maryland, 2005.

ARGUN M. E.; DURSUN S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. *Journal of International Environmental Application & Science*, v.1, n.1-2, p.27-40, 2006.

BALCI, B.; KESKINKAN, O.; AVCI, M. Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of *Eucalyptus camaldulensis* barks in fixed-bed system. *Expert Systems with Applications*, v. 38, n.1, p. 949–956, 2011.

BALDEZ, E. E.; ROBAINA, N. F.; CASSELLA, R. J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, n. 2-3, p. 580-586, 2008.

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

BARROS N. B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; Como fazer experimentos - Aplicações na ciência e na indústria. 4.ed. Editora Bookman, 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigments*, v. 57, n. 3, p. 211–222, 2003.

CHOCKALINGAM, E. SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere*, v. 62, p. 699, 2006.

COELHO G. F.; GONÇALVES Jr A. C.; SCHWANTES D.; MIOLA A. J.; SUZAKI P. Y. R.; DOS SANTOS M. G. Modification of *Pinus elliotti* with hydrogen peroxide in removal of Cd(II) from aqueous solution. *Revista SimREA*, v.2, n.1, p.52-56, 2014.

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.

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

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

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

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

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

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

FERREIRA J. M.; DA SILVA F. L. H.; ALSINA O. L. S.; OLIVEIRA L. D. C.; CAVALCANTI E. B.; GOMES W. C. Equilibrium and kinetic study of Pb^{2+} biosorption by *saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova*, v. 30, n.5, p.1188-1193, 2007.

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

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Heavy Metal Contamination in Brazilian Agricultural Soils due to Application of Fertilizers. In: Hernández-Soriano, M. C. (Org.). *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*. 1ed.Rijeka: InTech, v. 4, p. 105-135, 2014.

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

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. 2008. 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.

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

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

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

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

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, n.1-3, p.995–1000, 2009.

LANA, R. P. Rational use of non renewable natural resources: biological, economical and environmental aspects. *Brazilian Journal of Animal Science*, v.38, p.330-340, 2009.
LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, v.90, n.3, p.1336-1349, 2009.

MENEGHEL A. P.; GONÇALVES Jr. A. C.; STREY L.; RUBIO F.; SCHWANTES D.; CASARIN J.; Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). *Química Nova*, v.36, n.8, p.1104-1110, 2013.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. *Química Nova*, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MIOLA A. J.; GONÇALVES Jr. A. C.; SCHWANTES D.; COELHO G. F.; BRAGA R.; DOS SANTOS M. G. Use of modified adsorbent with NaOH originated from *Pinus elliotti* in the removal of Cd (II) from contaminated waters. *Revista SimREA*, v.2, n.1, p.1-5, 2014.

MORENO-BARBOSA J. J.; LÓPEZ-VELANDIA C.; MALDONADO A. D. P.; GIRALDO L.; MORENO-PIRAJÁN J. C. Removal of lead (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbono synthesized from watermelon shell and walnut shell. *Adsorption*, v.19, p.675-685, 2013.

- NACKE, H. ; GONÇALVES Jr., A. C. ; COELHO, G. F. ; STREY, L. ; LAUFER, A. . Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: Helena Bártolo; José Pinto Duarte. (Org.). Green Design, Materials and Manufacturing Processes. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, p.367-372, 2013.
- NETA J. J. S.; SILVA C. J.; MOREIRA G. M.; REIS C.; REIS E. L. Removal of the Reactive Blue 21 and Direct Red 80 dyes using seed residue of *Mabea fistulifera* Mart. as biosorbent. *Revista Ambiente & Água*, v. 7, n.1, 2012.
- NJOKU, V. O.; OGUZIE, E. E.; BI, C.; BELLO, O. S.; AYUK, A. A. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, v.5, n.5, p.346-353, 2011.
- OLIVEIRA, E. A.; MONTANHERA, S. F.; ANDRADE, A. D.; NÓBREGA, J. A.; ROLLEMBERG, M. C. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3485, 2005.
- PASCOAL NETO, C.; ROCHA, J.; GIL, A.; CORDEIRO, N. ESCULCAS, A. P.; ROCHA, S.; DELGADILLO, I.; DE JESUS, J. D.; CORREIA, A. J.. ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v.4, n.3, p.143–151, 1995.
- PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. *Bioresource Technology*, v.93, n.1, p.37-42, 2004.
- PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, n. 1-3, p. 1203-1208, 2009.
- PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de arroz quimicamente tratada como adsorvente de baixo custo para remoção de íons metálicos (Co²⁺ e Ni²⁺). *Revista Virtual Química*, v.8, n.3, p.588-604, 2016.
- PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, p.71, 2010.
- PIRES, A. J. V.; REIS, R. A.; CARVALHO, G. G. P.; SIQUEIRA, G. R.; BERNARDES, T. F. Sugarcane bagasse treated with sodium hydroxide. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.35, n.3, p. 953-957, 2006.
- RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C. MENEGHEL, A. P. TARLEY, R. C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Science Technology*, v. 68, n.1, p.277-233, 2013b.

RUBIO F.; GONÇALVES Jr. A. C.; DRAGUNSKI D. C.; TARLEY C. R. T.; MENEGHEL A. P.; SCHWANTES D. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead (II) removal from water. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n.1, 2015.

RUBIO, F.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; NACKE, H. 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, 2013a.

SANTIAGO B. H. S.; FRANÇA G. H. C.; FERNADES R.; SELVAM P. V. P. Estudo de viabilidade técnico-econômica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: Estudo comparativo dos cenários de produção. *Analytica*, n.17, p.52-55, 2005.

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

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; CASARIN J.; PINHEIRO A.; PINHEIRO I. G.; COELHO, G. F. Removal of Cr(III) from contaminated water using industrial waste of the cassava as natural adsorbents. *African Journal of Agriculture Research*, Galley proof. 2015.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H₂SO₄ aiming the removal of Cd(II). *Revista SimREA*, v.2, n.1, p.38-41, 2014.

SCHWANTES, D. ; GONÇALVES Jr., A. C. ; STREY, L. ; SCHWANTES, V. ; NACKE, H. Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: Helena Bártolo et al. (Org.). *Green Design, Materials and Manufacturing Process*. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, v. 1, p. 417-422, 2013.

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

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

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. admium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Química Nova*, v.34, n.1, p.101–105, 2011.

TAIZ, L.; ZIEGER, E. *Fisiologia Vegetal*, ed. Porto Alegre, Artmed, p.719, 2004.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, p. 965, 2005.

VARMA, A. J.; CHAVAN, V. B. A study of crystallinity changes in oxidised celluloses. *Polymer Degradation and Stability*, v. 49, p. 245, 1995.

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

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.

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

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

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

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO GERAL

Os processos de modificação de biossorventes por meio de soluções de peróxido, ácido e hidróxido propostos neste trabalho foram efetivos na produção de adsorventes modificados, como corroboram as análises de caracterização, como segue abaixo:

- A composição química dos adsorventes modificados apresenta sensível diferença da composição dos biossorventes originários;
- O pH_{PCZ} dos adsorventes modificados diverge dos valores obtidos dos seus respectivos biossorventes originários;
- Os espectros de infravermelho ilustram que muitos dos grupos funcionais existentes no adsorventes *in natura* também estão presentes nos adsorventes modificados, entretanto, nota-se que novos grupamentos funcionais estão presentes, que, segundo a bibliografia, podem indicar a presença de grupamentos carboxílicos, fenólicos e outros;
- As microscopias eletrônicas de varredura ilustram que os adsorventes *in natura* e modificados apresentam características morfológicas semelhantes, entretanto, são evidentes algumas diferenças morfológicas decorrentes das modificações aplicadas a biomassa; os adsorventes modificados, no geral, apresentam superfície de aspecto esponjoso ou fibroso, com reentrâncias e cavidades.
- As análises termogravimétricas mostram diferenças nas curvas de aquecimento, onde se observa três ocorrências distintas que representam a perda de água e compostos voláteis, perda de massa de compostos orgânicos como lignina, celulose e hemicelulose, e em temperaturas mais elevadas, perda de massa oriunda da incineração da matriz de lignina.
- As isotermas de BET indicam materiais pouco porosos, com baixa área superficial específica, e com predominância de em micro e/ou mesoporos, entretanto ressalta-se que a porosidade não é a única característica de um bom adsorvente.

Também ressalta-se que, de maneira geral, os adsorventes modificados foram superiores quando comparados aos biossorventes de origem, apresentando maior capacidade de remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III) de águas contaminadas.

Entre as modificações estudadas, destaca-se a solução modificante NaOH, que produziu, de maneira geral, os adsorventes com maior capacidade de remoção de Cd(II), Pb(II) e Cr(III).

Quanto a natureza do processo sortivo, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os melhores ajustes quanto a cinética de adsorção, sugerindo adsorção química destes metais tóxicos.

O modelo de Langmuir, de maneira geral, apresentou os melhores ajustes para os estudos de equilíbrio de adsorção, sugerindo ocorrência de adsorção em monocamadas, apesar de que em alguns casos os bons ajustes também por Freundlich sugerem adsorção em mono e multicamadas.

O reuso dos adsorventes modificados é viável, quando estes foram usados para remediação de Cd(II) e Pb(II). Entretanto, para Cr(III) isto não é possível, pois este é ligado fortemente aos adsorventes, impossibilitando a sua dessorção, mesmo quando usado meio ácido.

O uso destes materiais adsorventes modificados representa uma alternativa extremamente viável, pois representa um acréscimo importante na cadeia agroindustrial destas culturas, vindo também de encontro a sustentabilidade, uma vez que tais resíduos podem ser empregados de maneira excelente na produção de adsorventes de alta capacidade de remoção de Cd, Pb e Cr.

Vale salientar ainda que os adsorventes propostos poderão ainda ser testados para uma gama maior de poluentes, tais como outros metais pesados (Cu e Zn) ou, ainda, agrotóxicos (organoclorados e organofosforados), pois os resultados obtidos na presente pesquisa indicam fortemente a possibilidade de uso também para outros poluentes.