

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

GUSTAVO FERREIRA COELHO

**REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS UTILIZANDO BIODSORVENTES DE  
CASTANHA DE CAJU, CAROÇO DE AÇAÍ E CASTANHA DO BRASIL  
MODIFICADOS QUIMICAMENTE**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2016

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

GUSTAVO FERREIRA COELHO

**REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS UTILIZANDO BIODISSORVENTES DE  
CASTANHA DE CAJU, CAROÇO DE AÇAÍ E CASTANHA DO BRASIL  
MODIFICADOS QUIMICAMENTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* de Marechal Cândido Rondon como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doctor Scientiae.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior  
Coorientadores:

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL Brasil)

Prof. Dr. Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM Brasil)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Esperanza Álvarez Rodríguez (USC Espanha)

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2016

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

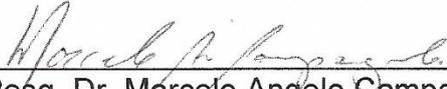
C676r	<p>Coelho, Gustavo Ferreira</p> <p>Remoção de metais de águas utilizando biossorventes de castanha de caju, caroço de açaí e castanha do brasil modificados quimicamente / Gustavo Ferreira Coelho. – Marechal Cândido Rondon, 2016. 174 f.</p> <p>Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior Coorientadores: Dr. César Ricardo Teixeira Tarley Dr. Tiago Roque Benetoli da Silva Dr<sup>a</sup>. Esperanza Álvarez Rodríguez</p> <p>Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2016.</p> <p>1. Adsorção. 2. Água – Purificação. 3. Metais pesados. 4. Resíduos agrícolas. I. Gonçalves Junior, Affonso Celso. II. Tarley, César Ricardo Teixeira. III. Silva, Tiago Roque Benetoli da. IV. Rodríguez, Esperanza Álvarez. V. Título.</p> <p>CDD 22. ed. 628.168 CIP-NBR 12899</p>
-------	---

GUSTAVO FERREIRA COELHO

REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS UTILIZANDO BISSORVENTES DE  
CASTANHA DE CAJU, CAROÇO DE AÇAÍ E CASTANHA DO BRASIL  
MODIFICADOS QUIMICAMENTE

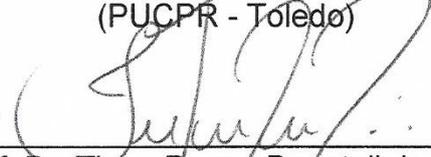
Tese apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

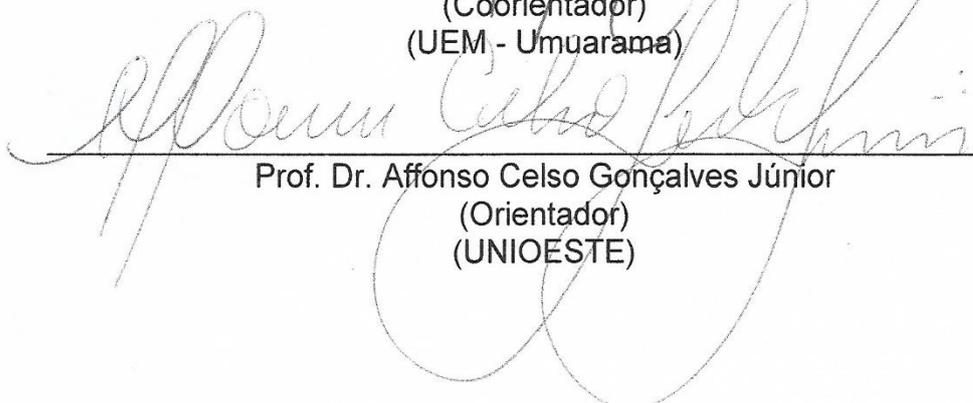
APROVADA: 09 de dezembro de 2016

  
Pesq. Dr. Marcelo Angelo Campagnolo  
(UNIOESTE)

  
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  
(UNIOESTE)

  
Prof. Dr. Daniel Schwantes  
(PUCPR - Toledo)

  
Prof. Dr. Tiago Roque Benetoli da Silva  
(Coorientador)  
(UEM - Umuarama)

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

A minha amada esposa,

“**DEDICO** este trabalho a minha querida e amável esposa *Heloisa Cristina Hendges*, pelo amor, carinho, atenção, preocupações e tempo dedicados a mim, e por ser a minha torcedora fanática! Você é a razão e reduto da minha felicidade”

## AGRADECIMENTOS

À *Deus* por todas as oportunidades que proporcionou ao mundo e por sempre colocar pessoas especiais em minha vida.

Aos meus queridos e amados pais, que são os meus verdadeiros heróis, *Domenício Ferreira Coelho* e *Simone Silvia Bedin Coelho*, meus exemplos de amor, dedicação e carinho, casal apaixonado que realiza tudo por sua família, meu eterno MUITO OBRIGADO e meu AMOR incondicional por vocês!!!

A aquela que tem o meu coração, a minha linda esposa *Heloisa Cristina Hendges*, por todo o carinho, atenção, amizade e compreensão em todos os momentos. Eu Te amo.

Ao meu irmão *Leonardo Bedin Coelho*, pela amizade e companherismo e por ser uma pessoa incrível de se conviver e toda a minha Família dos Coelho e Bedin pelo apoio!!

Aos meus sogros, *Sadi Luiz Hendges* e *Ambrolina de Castro Hendges* pelo exemplo de pessoas e por me apoiar e confiar ao logo deste tempo.

Ao meu grande amigo e orientador, Prof. Dr. *Affonso Celso Gonçalves Junior*, pelo exemplo de organização, competência e por todas as orientações em âmbito acadêmico e pessoal.

Aos meus Grandes Amigos *Gilmar Divino Gomes*, *Emerson Gasparotto*, *Eduardo Völz*, *Alisson Miola*, *Ricardo Braga*, *Marcelo Gonçalves dos Santos*, *Daniel Schwantes*, *Herbert Nacke*, *Arlindo Fabricio*, *Martios Ecco*, *André Battistus* por todas as sugestões, esclarecimento e suporte e acima de tudo pela amizade durante o desenvolver de minhas atividades.

A todos os meus amigos e colegas da família GESOMA, *Marcelo*, *Elio*, *Dionir*, *Juliano*, *Camila*, *Natália* que sempre estiveram dispostos a colaborar.

Aos meus Co-Orientadores, Professor Dr. *César Ricardo Teixeira Tarley* e Professor Dr. *Tiago Roque Benetoli da Silva*. Aos Professores *Douglas Cardoso Dragunski* e *José Renato Stangarlin* pelos ensinamentos passados.

Ao *curso de Agronomia* da Faculdade Educacional de Medianeira – UDC Medianeira – a Professora Gisele Tezza e todo o corpo docente, o meu muito obrigado, pelo aprendizado que muito contribuiu para a minha formação sou grato por todo apoio e confiança durante a minha passagem por esta instituição.

A Universidade de Santiago de Compostela – *campus* de Lugo – pelos trabalhos que lá tive a oportunidade de realizar e publicar. Pelo exemplo de pessoa, pesquisadora e orientação que pude receber da Professora Dra. Esperanza Alvaréz Rodríguez, e a companhia da María Jesús Vázquez Celeiro e Ivana Rivas Pérez que graças a essas pessoas consegui concluir minha estadia na Espanha.

À CAPES pela concessão das bolsas de estudos, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho e o meu intercâmbio no exterior.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Marechal Cândido Rondon e a todo o corpo docente que contribui para a minha formação ao logo de toda a Pós-Graduação.

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

*“Aunque hubiera recorrido todos los caminos, cruzado montañas y valles desde Oriente hasta Occidente, si no he descubierto la libertad de ser yo mismo no he llegado a ningún sitio.*

*Aunque hubiera compartido todos mis bienes con gentes de otra lengua y cultura, hecho amistad con peregrinos de mil senderos o compartido albergue con santos y príncipes, si no soy capaz de perdonar mañana a mi vecino, no he llegado a ningún sitio.*

*Aunque hubiera cargado mi mochila de principio al fin y esperado por cada peregrino necesitado de ánimo, o cedido mi cama a quien llegó después, y regalado mi botellín de agua a cambio de nada, si de regreso a mi casa y mi trabajo no soy capaz de crear fraternidad y poner alegría, paz y unidad, no he llegado a ningún sitio*

*Aunque hubiera tenido comida y agua cada día, y disfrutado de techo y ducha todas todas las noches, o hubiera sido bien atendido de mis heridas, si no he descubierto en todo ello el amor de Dios, no he llegado a ningún sitio.*

*Aunque hubiera visto todos los monumentos y contemplado las mejores puestas de sol; Aunque hubiera aprendido un saludo en cada idioma o probado el agua limpia de todas las fuentes, si no he descubierto quién es autor de tanta belleza gratuita y de tanta paz no he llegado a ningún sitio.*

*Si a partir de hoy no sigo caminando en tus caminos, buscando y viviendo según lo aprendido; Si a partir de hoy no veo en cada persona, amigo y enemigo, un compañero de camino; Si a partir de hoy no reconozco a Dios, el Dios de Jesús de Nazaret, como el único Dios de mi vida, no he llegado a ningún sitio”.*

*Oración de “O Cebreiro ”  
Galicia, España*

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$A$	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
$B$	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação pelo modelo de Elovich
$b$	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo Langmuir
$B_d$	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
$C_{eq}$	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
FAAS	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
IR	espectroscopia do infravermelho
$K_d$	coeficiente de distribuição termodinâmico
$K_f$	capacidade de adsorção pelo modelo de Freundlich
$K_{id}$	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
pH <sub>PCZ</sub>	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
$\Delta G$	variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	variação da entalpia
$\Delta S$	variação da entropia
$\varepsilon$	potencial de Polanyi

## LISTA DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>	<b>1</b>
Figura 1 – Partes da castanha de caju.....	5
Figura 2 – Cadeia produtiva do caju ( <i>A. occidentale</i> L.) .....	5
Figura 3 – Produção de castanha de caju no Brasil e nos principais estados produtores. ....	6
Figura 4 – Ranking mundial de produção de castanha do Brasil. ....	11
Figura 5 – Diagrama das espécies de $Cd^{2+}$ em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa. ....	19
Figura 6 – Diagrama das espécies de $Pb^{2+}$ em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa. ....	20
Figura 7 – Diagrama das espécies de $Cr^{3+}$ em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa. ....	22
Figura 8 – Isoterma de adsorção e suas diferentes formas. ....	33
Figura 9 - Representação da adsorção conforme o Modelo de Langmuir.....	35
Figura 10 – Isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção. ....	37
<b>CAPÍTULO II – ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS EM CASCA DE CASTANHA DE CAJU (<i>Anacardium occidentale</i> L.) MODIFICADA QUIMICAMENTE.....</b>	<b>60</b>
Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura para da casca da castanha de caju (CC) <i>in natura</i> com ampliação 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes (Fonte: COELHO et al., 2014), e modificado quimicamente com $H_2O_2$ com ampliação de 50 (d), 400 (e), 1600 (f), $H_2SO_4$ com ampliação de 50 (g), 400 (h), 1600 (i), NaOH com ampliação 50 (j), 400 (k), 1600 (l) (Fonte: O autor). ....	71
Figura 2 – Espectros de Infravermelho do CC <i>in natura</i> (Fonte: COELHO et al., 2014) e modificado quimicamente com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH. ....	72
Figura 3 – Ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do CC <i>in natura</i> (COELHO et al., 2014) e modificado com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH.....	74
Figura 4 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) do CC modificado quimicamente com $H_2O_2$ (a), $H_2SO_4$ (b) e NaOH (c).....	75
Figura 5 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para CC modificado quimicamente com NaOH (a), $H_2SO_4$ (b) e $H_2O_2$ (c).....	76
Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução na sorção de $Cd^{2+}$ (a, b, c, d), $Pb^{2+}$ (e, f, g, h) e $Cr^{3+}$ (i, j,	

k, l) sobre a casca da castanha de caju (CC) <i>in natura</i> , modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. ....	78
Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução pela quantidade adsorvida (Q <sub>ads</sub> ) de Cd <sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb <sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr <sup>3+</sup> (i, j, k, l) sobre a casca de castanha de caju (CC) <i>in natura</i> (a), modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (b), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c) e NaOH (d). Fonte: O autor. ....	80
Figura 8 – Efeito do tempo de contato do CC <i>in natura</i> (COELHO et al., 2014) e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH na remoção dos íons metálicos Cd <sup>2+</sup> (a), Pb <sup>2+</sup> (b) e Cr <sup>3+</sup> (c).....	81
Figura 9 – Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (a, e, i), Pseudo-segunda ordem (b, f, j), Elovich (c, g, k) e difusão intrapartícula (d, h, l) para sorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> respectivamente, pelo CC modificada com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor.....	83
Figura 10 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de Cd <sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb <sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr <sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pela CC <i>in natura</i> e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor.....	85
Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para sorção de Cd <sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb <sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr <sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pelo CC <i>in natura</i> (COELHO et al., 2014) e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor. ....	87
Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes: CC <i>in natura</i> (COELHO et al., 2014) e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH por Langmuir para Cd <sup>2+</sup> (a), Pb <sup>2+</sup> (b), Cr <sup>3+</sup> (c) e Freundlich para Cd <sup>2+</sup> (d), Pb <sup>2+</sup> (e) e Cr <sup>3+</sup> (f).....	88

### **CAPÍTULO III – ARTIGO 2 – ADSORÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) EM BIOMASSA DE AÇAÍ MODIFICADA QUIMICAMENTE VISANDO O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA ..... 99**

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura para da casca da castanha do Brasil (CB) <i>in natura</i> com ampliação 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes (Fonte: CASARIN et al., (2015), e modificado quimicamente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com ampliação de 50 (d), 400 (e), 1600 (f), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com ampliação 50 (g), 400 (h), 1600 (i) e NaOH com ampliação de 50 (j), 400 (k) e 1600 (l) vezes. ....	147
Figura 2 – Espectros de Infravermelho do CB <i>in natura</i> (Fonte: CASARIN et al., 2015) e modificado quimicamente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. ....	148
Figura 3 – Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) do CB <i>in natura</i> (Fonte: CASARIN et al., 2015) e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. ....	150
Figura 4 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) do CB modificado quimicamente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (a), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (b) e NaOH (c).....	150
Figura 5 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para CB modificado quimicamente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (a), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (b) e NaOH (c).....	151

- Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução na sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l) sobre a casca da castanha do Brasil (CB) *in natura*, modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . .....154
- Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução pela quantidade adsorvida ( $Q_{\text{ads}}$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l) sobre a casca de castanha do Brasil (CB) *in natura* (a), modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c) e  $\text{NaOH}$  (d). Fonte: O autor. ....156
- Figura 8 – Efeito do tempo de contato do CB *in natura* (CASARIN et al., 2015) e modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b),  $\text{Cr}^{3+}$  (c). .....157
- Figura 9 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a, e, i), pseudo-segunda ordem (b, f, j), Elovich (c, g, k) e difusão intrapartícula (d, h, l) para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  respectivamente, pelo CB modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Fonte: O autor.....159
- Figura 10 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l), respectivamente, pela CB *in natura* e modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Fonte: O autor. ....161
- Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l), respectivamente, pelo CB *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . .....162
- Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes: CB *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  por Langmuir para  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b),  $\text{Cr}^{3+}$  (c) e Freundlich para  $\text{Cd}^{2+}$  (d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e) e  $\text{Cr}^{3+}$  (f). .....163

#### **CAPÍTULO IV – ARTIGO III – UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DO BRASIL MODIFICADA QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS..... 137**

- Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura para da casca da castanha do Brasil (CB) *in natura* com ampliação 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes (Fonte: CASARIN et al., (2015), e modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  com ampliação de 50 (d), 400 (e), 1600 (f),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com ampliação 50 (g), 400 (h), 1600 (i) e  $\text{NaOH}$  com ampliação de 50 (j), 400 (k) e 1600 (l) vezes. ....147
- Figura 2 – Espectros de Infravermelho do CB *in natura* (Fonte: CASARIN et al., 2015) e modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . .....148
- Figura 3 – Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do CB *in natura* (Fonte: CASARIN et al., 2015) e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . .....150
- Figura 4 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) do CB modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b) e  $\text{NaOH}$  (c).....150

- Figura 5 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para CB modificado quimicamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) e NaOH (c)..... 151
- Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução na sorção de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l) sobre a casca da castanha do Brasil (CB) *in natura*, modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. .... 154
- Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução pela quantidade adsorvida (Q<sub>ads</sub>) de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l) sobre a casca de castanha do Brasil (CB) *in natura* (a), modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) e NaOH (d). Fonte: O autor. .... 156
- Figura 8 – Efeito do tempo de contato do CB *in natura* (CASARIN et al., 2015) e modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH na remoção dos íons metálicos Cd<sup>2+</sup> (a), Pb<sup>2+</sup> (b), Cr<sup>3+</sup> (c). .... 157
- Figura 9 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a, e, i), pseudo-segunda ordem (b, f, j), Elovich (c, g, k) e difusão intrapartícula (d, h, l) para sorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> respectivamente, pelo CB modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor..... 159
- Figura 10 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pela CB *in natura* e modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor..... 161
- Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para sorção de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pelo CB *in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. .... 162
- Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes: CB *in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH por Langmuir para Cd<sup>2+</sup> (a), Pb<sup>2+</sup> (b), Cr<sup>3+</sup> (c) e Freundlich para Cd<sup>2+</sup> (d), Pb<sup>2+</sup> (e) e Cr<sup>3+</sup> (f)..... 163

## LISTA DE TABELAS

<b>CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>	<b>1</b>
Tabela 1 – Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA, Portaria nº 518 do MS e Portaria nº 2914 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr.....	23
Tabela 2 – Matriz do planejamento de Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) com valores codificados e reais.....	29
Tabela 3 – Modelos de Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich .....	34
 <b>CAPÍTULO II – ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS EM CASCA DE CASTANHA DE CAJU (<i>Anacardium occidentale</i> L.) MODIFICADA QUIMICAMENTE.....</b>	 <b>60</b>
Tabela 1 – Valores reais e codificados para o planejamento do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) .....	66
Tabela 2 – Caracterização dos elementos químicos totais casca de castanha de caju (CC) <i>in natura</i> , modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH .....	70
Tabela 3 – Área superficial, volume e raio de poros da casca da castanha de caju (CC) modificada quimicamente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH.....	76
Tabela 4 – Matriz do planejamento DCCR com triplicata no ponto central em seus valores codificados e reais médios da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) para adsorventes <i>in natura</i> e modificados com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH .....	77
Tabela 5 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da massa da casca da castanha de caju (CC) <i>in natura</i> , CB H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CB H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CB NaOH e pH na remoção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> .....	77
Tabela 6 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q <sub>ads</sub> ) dos metais Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> pelo CC <i>in natura</i> e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH nos testes de massa e pH.....	79
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q <sub>eq(exp.)</sub> ) obtidos no estudo de adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> sobre a CC <i>in natura</i> e modificada quimicamente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH.....	82
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich relacionados a adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> sobre a casca de castanha de caju (CC) <i>in natura</i> e modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH .....	88

Tabela 9 – Parâmetros do modelo linear matemáticos de Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ sobre a casca da castanha de caju (CC) <i>in natura</i> e modificada com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	89
Tabela 10 – Valores de $Q_{\text{eq}}$ obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ sobre a casca da castanha de caju (CC) <i>in natura</i> e modificado quimicamente com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	90

### **CAPÍTULO III – ARTIGO 2 – ADSORÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) EM BIOMASSA DE AÇAÍ MODIFICADA QUIMICAMENTE VISANDO O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA .....**

Tabela 1 – Valores reais e codificados para o planejamento do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) .....	104
Tabela 2 – Caracterização dos elementos químicos totais caroço de açaí (CA) <i>in natura</i> , modificado com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	108
Tabela 3 – Área superficial, volume e raio de poros do CA modificado quimicamente com $\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	114
Tabela 4 – Matriz do planejamento DCCR com triplicata no ponto central em seus valores codificados e reais médios da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) para adsorventes <i>in natura</i> e modificados com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	114
Tabela 5 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da massa do caroço de açaí (CA) <i>in natura</i> , CA $\text{H}_2\text{O}_2$ , CA $\text{H}_2\text{SO}_4$ e CA $\text{NaOH}$ e pH na remoção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ .....	115
Tabela 6 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida ( $Q_{\text{ads}}$ ) dos metais $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ pelo CA <i>in natura</i> e modificado com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ nos testes de massa e pH.....	118
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $Q_{\text{eq(Exp.)}}$ ) obtidos no estudo de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ sobre o CA <i>in natura</i> e modificado com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	120
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich relacionados a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ sobre o caroço de açaí (CA) <i>in natura</i> e modificado com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	126
Tabela 9 – Parâmetros do modelo linear matemáticos de Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ sobre o caroço de açaí (CA) <i>in natura</i> e modificado com $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaOH}$ .....	128

Tabela 10 – Valores de $Q_{eq}$ obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cr^{3+}$ sobre o caroço de açaí (CA) <i>in natura</i> e modificado quimicamente com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH.....	129
--	-----

**CAPÍTULO IV – ARTIGO 3 – UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DO BRASIL MODIFICADA QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS..... 137**

Tabela 1 – Valores reais e codificados para o planejamento do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) .....	142
Tabela 2 – Caracterização dos elementos químicos totais casca de castanha do Brasil (CB) <i>in natura</i> , modificado com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH .....	146
Tabela 3 – Área superficial, volume e raio de poros do CB modificado quimicamente com NaOH, $H_2SO_4$ e $H_2O_2$ .....	152
Tabela 4 – Matriz do planejamento DCCR com triplicata no ponto central em seus valores codificados e reais médios da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) para adsorventes <i>in natura</i> e modificados com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH .....	152
Tabela 5 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da massa da casca da castanha do Brasil (CB) <i>in natura</i> , CB $H_2O_2$ , CB $H_2SO_4$ e CB NaOH e pH na remoção de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Cr^{3+}$ .....	153
Tabela 6. Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) dos metais $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Cr^{3+}$ pelo CB <i>in natura</i> e modificado com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH nos testes de massa e pH.....	155
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos obtidos no estudo de adsorção de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Cr^{3+}$ sobre a CB modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $Q_{eq(exp.)}$ ) .....	158
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich relacionados a adsorção de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Cr^{3+}$ sobre a casca de castanha do Brasil (CB) <i>in natura</i> e modificado com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH .....	164
Tabela 9 – Parâmetros do modelo linear matemáticos de Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados a adsorção de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Cr^{3+}$ sobre a casca da castanha do Brasil (CB) e modificado com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH.....	165
Tabela 10 – Valores de $Q_{eq}$ obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cr^{3+}$ sobre a casca da castanha do Brasil (CB) modificado quimicamente com $H_2O_2$ , $H_2SO_4$ e NaOH.....	166

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>	<b>1</b>
Equação 1 – Quantidade de íon adsorvida por g de adsorvente.....	29
Equação 2 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	30
Equação 3 – Modelo cinético de pseudossegundo ordem.....	30
Equação 4 – Modelo cinético de Elovich.....	31
Equação 5 – Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	31
Equação 6 – Modelo matemático de Langmuir .....	36
Equação 7 – Linearização modelo matemático Langmuir (1) .....	36
Equação 8 – Linearização modelo matemático Langmuir (2) .....	36
Equação 9 – Modelo matemático de Freundlich.....	37
Equação 10 – Linearização modelo matemático de Freundlich.....	38
Equação 11 – Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	38
Equação 12 – Potencial de Polanyi .....	38
Equação 13 – Energia de adsorção E (kJ mol <sup>-1</sup> ).....	38
Equação 14 – Porcentagem de dessorção.....	39
Equação 15 – Energia livre de Gibbs .....	39
Equação 16 – Parâmetros Termodinâmicos.....	39
<b>CAPÍTULO II – ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS EM CASCA DE CASTANHA DE CAJU (<i>Anacardium occidentale</i> L.) MODIFICADA QUIMICAMENTE.....</b>	<b>60</b>
Equação 1 – Quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente.....	66
Equação 2 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	66
Equação 3 – Modelo cinético de pseudossegundo ordem.....	67
Equação 4 – Modelo cinético de Elovich.....	67
Equação 5 – Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	67
Equação 6 – Porcentagem de remoção.....	67
Equação 7 – Porcentagem de dessorção.....	68
Equação 8 – Modelo linear de Langmuir .....	68
Equação 9 – Modelo linear de Langmuir .....	68
Equação 10 – Modelo linear de Freundlich .....	68
Equação 11 – Modelo linear de Dubinin-Radushkevich.....	69
Equação 12 – Potencial de Polanyi .....	69
Equação 13 – Energia livre de Gibbs.....	69

Equação 14 – Parâmetros Termodinâmicos .....	69
<b>CAPÍTULO III – ARTIGO 2 – ADSORÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) EM BIOMASSA DE AÇAÍ MODIFICADA QUIMICAMENTE VISANDO O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA .....</b>	<b>99</b>
Equação 1 – Quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente .....	104
Equação 2 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	105
Equação 3 – Modelo cinético de pseudossegundo ordem .....	105
Equação 4 – Modelo cinético de Elovich .....	105
Equação 5 – Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	105
Equação 6 – Porcentagem de remoção .....	106
Equação 7 – Porcentagem de dessorção .....	106
Equação 8 – Modelo linear de Langmuir .....	106
Equação 9 – Modelo linear de Langmuir .....	107
Equação 10 – Modelo linear de Freundlich .....	107
Equação 11 – Modelo linear de Dubnin-Radushkevich .....	107
Equação 12 – Potencial de Polanyi .....	107
Equação 13 – Energia livre de Gibbs .....	108
Equação 14 – Parâmetros Termodinâmicos .....	108
<b>CAPÍTULO IV – ARTIGO III – UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DO BRASIL MODIFICADA QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS .....</b>	<b>137</b>
Equação 1 – Quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente .....	142
Equação 2 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	143
Equação 3 – Modelo cinético de pseudossegundo ordem .....	143
Equação 4 – Modelo cinético de Elovich .....	143
Equação 5 – Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	143
Equação 6 – Porcentagem de remoção .....	144
Equação 7 – Porcentagem de dessorção .....	144
Equação 8 – Modelo linear de Langmuir .....	144
Equação 9 – Modelo linear de Langmuir .....	144
Equação 10 – Modelo linear de Freundlich .....	145
Equação 11 – Modelo linear de Dubinin-Radushkevich .....	145
Equação 12 – Potencial de Polanyi .....	145
Equação 13 – Energia livre de Gibbs .....	145
Equação 14 – Parâmetros Termodinâmicos .....	146

COELHO, G. F. **Remoção de metais de águas utilizando biossorventes de castanha de caju, caroço de açaí e castanha do Brasil modificados quimicamente.** Marechal Cândido Rondon, 2016. 174 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

## RESUMO GERAL

A agroindústria é uma das principais geradoras de resíduos de origem vegetal, com alto potencial adsorvente para remoção de contaminantes de águas, principalmente metais tóxicos. Ao associar estes materiais vegetais a modificações químicas, pode-se obter maiores eficiências na remoção destes contaminantes. O objetivo deste estudo foi avaliar o uso das cascas de castanha de caju – CC – (*Anacardium occidentale*), caroço de açaí – CA – (*Euterpe oleraceae*) e casca da castanha de Brasil – CB – (*Bertholletia excelsa*) após modificações químicas com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH na remoção dos íons metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em meio aquoso. Para tanto, os adsorventes foram inicialmente caracterizados quanto a quantificação de elementos totais, estrutural, por espectroscopia de infravermelho (IR), morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE), tamanho e volume de poros por (BET). Após, foram realizados testes para determinar as condições ótimas (pH, massa de adsorvente) de adsorção por meio de análise multivariável com Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção foram calculadas conforme os modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). O efeito da concentração inicial, temperatura do processo e dessorção também foram estudados. De acordo com a MEV foi observado que a CC, CA e CB apresentaram estruturas irregulares, esponjosas e heterogêneas, e pelo IR pode se observar a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. As soluções modificantes alteraram o ponto de carga zero dos adsorventes testados. As condições ótimas de adsorção dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  foram: pH: 5,0; massa do adsorvente:  $4\text{ g L}^{-1}$  e tempo de equilíbrio de 40 min para todos os adsorventes testados. De maneira geral os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimiossorção. A maior eficiência de remoção foi obtida nas concentrações iniciais na maioria dos casos estudados, com altas taxas de dessorção para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e baixas taxas de dessorção para  $Cr^{3+}$ . A maioria dos materiais se ajustaram para o modelo de Langmuir e outros para modelo de Freundlich sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas, prevalecendo a adsorção em monocamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou que o processo foi espontâneo. Os materiais CC, CA e CB possuem potencial para aumentar a sua eficiência de remoção de Cd, Pb e Cr, ao ser modificada quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH.

**Palavras-chave:** Adsorção, isotermas, metais, modificações químicas, remediação, resíduos agroindustriais.

COELHO, G. F. **Removal of metals from water using biosorbents of cashew nut shell, endocarp of *Euterpe oleraceae* and Brazil nuts chemically modified.** Marechal Cândido Rondon, 2016. 174 p. Doctorate thesis (Agronomy Doctorate) – State University of the Western Paraná.

### GENERAL ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the use of cashew nut shell - CNS - (*Anacardium occidentale*), endocarp of Euterpe – CA – (*Euterpe oleraceae*) e Brazil nuts – BN – (*Bertholletia excelsa*), after chemical modification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH in the removal of metal ions Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> aqueous medium. Therefore, the adsorbent was characterized as the presence of total, elements, structure, infrared spectroscopy (IR), morphological, by scanning electron microscopy (SEM), and point of zero charge (pH<sub>PCZ</sub>), mass loss by thermogravimetry (TG) and specific surface area (SSA), size and pore volume (BET). After that, tests were conducted to determine the optimal conditions (pH, mass of adsorbent) adsorption by means of multivariate analysis with Central Composite Rotational Design (CCRD). The adsorption kinetics was evaluated by the pseudo-first, pseudo-second, Elovich and intraparticle diffusion mathematical models, and sorption isotherms were linearized mathematical models according to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The effect of initial concentration, temperature in the process, desorption were also performed. By SEM it was observed that the CNS, CA and BN had irregular, spongy and heterogeneous structure, and the IR may be the presence of hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, both analyzes giving the adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH<sub>PCZ</sub> of the adsorbent demonstrated change by the solutions in all adsorbents. The optimum adsorption conditions of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> were: pH: 5.0; mass of adsorbent: 4 g L<sup>-1</sup> and 40 min equilibration time. The models pseudo-second order and D-R suggested the predominance of chemisorption in the process. The highest removal efficiency was obtained in the initial concentrations, with high rates of desorption to Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> and low desorption to Cr<sup>3+</sup>. Most of the materials adjustment of the Langmuir and the others suggested to Freundlich adsorption suggested the occurrence of both, mono or multilayers adsorption, but prevailing the adsorption monolayer. The thermodynamic study showed that the process was spontaneous. CNS, CA and BN has the potential to increase the removal efficiency of Cd Pb and Cr, when chemically modified with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH.

**Key-words:** Adsorption, chemical modifications, isothermas, metals, remediation, agroindustrials waste.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	1
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1 Aspectos socioeconômicos da cultura do caju (<i>Anacardium occidentale</i> L.)</b> .....	4
<b>2.2 Aspectos socioeconômicos da cultura do açaí (<i>Euterpe oleracea</i> Mart)</b> .....	7
<b>2.3 Aspectos socioeconômicos da castanha do Brasil (<i>Bertholletia excelsa</i> H.B.K.)</b> .....	9
<b>2.4 Poluição do sistema aquático</b> .....	13
<b>2.5 Essencialidade e toxicidade dos metais pesados</b> .....	14
2.5.1 Metais essenciais aos seres vivos .....	16
2.5.2 Metais benéficos aos seres vivos.....	16
2.5.3 Metais tóxicos aos seres vivos .....	17
<b>2.6. Legislação brasileira sobre a qualidade das águas e recursos hídricos</b> .....	22
<b>2.7 Remediação de águas contaminadas</b> .....	24
<b>2.8 Adsorção</b> .....	25
2.8.1 Processo de Adsorção.....	25
2.8.2 Cinética de adsorção.....	26
2.8.3 Adsorção em fase líquida .....	27
2.8.4 Adsorção em região interfacial .....	27
2.8.5 Condições ideais para adsorção.....	28
2.8.6 Modelos de avaliação da cinética de adsorção.....	30
2.8.7 Isotermas de Adsorção .....	32
2.8.8 Dessorção .....	39
2.8.9 Termodinâmica .....	39
<b>2.9 Adsorventes</b> .....	40
<b>2.10 Modificação química de adsorventes</b> .....	42
<b>3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	44
<b>CAPÍTULO II – ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS UTILIZANDO RESÍDUOS DA CASTANHA DE CAJU (<i>Anacardium occidentale</i> L.) MODIFICADA QUIMICAMENTE</b> .....	60

<b>RESUMO</b> .....	60
<b>ABSTRACT</b> .....	61
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	62
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	64
2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes .....	64
2.2 Caracterização dos materiais adsorventes .....	64
2.3 Análise multivariável da influência da massa e pH na sorção dos metais .....	65
2.4 Mecanismo cinético de adsorção .....	66
2.5 Eficiência de adsorção e dessorção .....	67
2.6 Equilíbrio de adsorção.....	68
2.7 Influência da temperatura.....	69
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	70
3.1 Caracterização dos materiais adsorventes .....	70
3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução .....	76
3.3 Influência do tempo de contato e avaliação do mecanismo cinético de adsorção.....	81
3.4 Eficiência de adsorção e dessorção .....	84
3.5 Termodinâmica de adsorção .....	90
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	92
<b>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	93
<b>CAPÍTULO III – ARTIGO 2 – ADSORÇÃO DE CD (II), PB (II) E CR (III) EM BIOMASSA DE AÇAÍ MODIFICADA QUIMICAMENTE VISANDO O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA</b> .....	99
<b>RESUMO</b> .....	99
<b>ABSTRACT</b> .....	100
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	101
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	102
2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes .....	102
2.2 Caracterização dos materiais.....	102
2.3 Análise multivariável da influência da massa e pH na sorção dos metais .....	103
2.4 Mecanismo cinético de adsorção .....	104

2.5 Eficiência de adsorção e dessorção .....	105
2.6 Isotermas de adsorção .....	106
2.7 Influência da temperatura.....	107
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>108</b>
3.1 Caracterização dos materiais adsorventes .....	108
3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução .....	114
3.3 Influência do tempo de contato e Avaliação do Mecanismo Cinético de adsorção .....	118
3.4 Eficiência de adsorção e dessorção .....	122
3.5 Equilíbrio de adsorção.....	124
3.6 Termodinâmica de adsorção .....	128
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>130</b>
<b>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>131</b>
<b>CAPÍTULO IV – ARTIGO 3 – UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DO BRASIL MODIFICADA QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS.....</b>	<b>137</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>137</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>138</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>139</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>140</b>
2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes .....	140
2.2 Caracterização dos materiais.....	140
2.3 Análise multivariável da influência da massa e pH na sorção dos metais .....	141
2.4 Mecanismo cinético de adsorção .....	142
2.5 Eficiência de adsorção e dessorção .....	143
2.6 Isotermas de adsorção .....	144
2.7 Influência da temperatura.....	145
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>146</b>
3.1 Caracterização dos materiais adsorventes .....	146
3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução .....	152

3.3 Influência do tempo de contato .....	157
3.4 Avaliação do Mecanismo Cinético de adsorção .....	157
3.5 Eficiência de adsorção e dessorção .....	160
3.6 Termodinâmica de adsorção .....	165
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>167</b>
<b>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>168</b>
<b>CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>173</b>

## CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 1 INTRODUÇÃO

A cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.) é de fundamental importância para a economia do Nordeste brasileiro, sendo o Ceará o estado de maior destaque na produção da castanha de caju que é o principal produto da pauta de exportações, na qual segundo Conab (2016), atualmente somente nesse Estado já foram gerados, cerca de 20 mil empregos, além de proporcionar 280 mil postos de trabalho no campo. De acordo com o mesmo autor, após processamento da castanha de caju, são obtidas as amêndoas, as quais são destinadas para o consumo, e o mesocarpo ou a casca da castanha de caju, que produz o LCC (líquido da casca da castanha de caju), um óleo que contém propriedades para uso industrial como na produção de resinas e freios, e medicinal como antisséptico e vermífugo.

A casca da castanha de caju é aproveitada pelas grandes indústrias como combustível para as caldeiras, entretanto, gera impacto ambiental pela emissão de gases na atmosfera, e nas minifábricas as cascas geradas do processamento, na sua maioria, são dispostas de forma inadequada no solo (LEITE, 1994; IRIAS et al., 2004).

Não apenas a cultura do caju, mas os setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente (PINTO et al., 2006).

A palmeira (*Euterpe oleracea* Mart.), conhecida como açazeiro, é típica da região Amazônica, apresentando grande importância econômica, social e cultural para a região Norte do Brasil, uma vez que, o estado do Pará se destaca como o maior produtor e consumidor. O potencial mercadológico dos produtos do açazeiro é representado, principalmente, pelo palmito e pelo suco extraído do fruto (MARTINS et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2010).

A polpa do fruto do açaí configura como um produto funcional com um potencial de consumo em todo mundo, porém no processamento agroindustrial do fruto são gerados resíduos orgânicos, cerca de 80% do total do açaí processado transforma-se em resíduo. A maior parte destes resíduos é composta por caroços de açaí, que são dispostos de maneira inadequada nas ruas, cursos d'água ou em aterros sanitários, sendo que, apenas uma pequena parte é utilizada como fertilizante orgânico ou no artesanato local (CASTRO et al., 2010; FARINAS et al., 2009).

Dentre as biomassas passíveis de se tornar um biossorvente também encontram-se os resíduos agroindustriais de castanhas do Brasil (*Bertholletia excelsa* HBK). Segundo dados do IBGE (2011), a produção de castanhas vem aumentando e isto pode ser devido ao incentivo da coleta extrativista na região amazônica. Porém, pouco se conhece sobre o aproveitamento dos resíduos da castanha do Brasil, visto que estes materiais contêm em sua composição quantidades significativas de sílica, sendo um material que não pode ser utilizado como matéria orgânica ou para fins energéticos.

Nesse aspecto que a criação de sistemas agroindustriais sustentáveis tem sido uma busca constante junto às cadeias produtivas agropecuárias, diversos trabalhos apresentam resultados promissores quanto ao uso de resíduos agroindustriais na descontaminação de ambientes aquáticos, como a casca de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004), palha de trigo (DANG et al., 2009), biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), bagaço de cana (SANTOS et al., 2010), pó da serragem de Massaranduba (*Manilkara huberi*) e Ipê (*Tatoebuia ochracea*) (SILVA e FERNANDES, 2010), torta de *Moringa oleifera* L. (GONÇALVES Jr. et al., 2013; MENHEGEL et al., 2013), torta de *Crambe abyssinica* H. (GONÇALVES Jr. et al., 2013; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b) casca de *Pinus elliottii* (GONÇALVES Jr. et al., 2012; STREY et al., 2013), resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013) e biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2013). Da mesma maneira, atualmente ações estão sendo implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o aproveitamento integral do caju (PINHO et al., 2011).

Metais oriundos de atividades antrópicas são frequentemente detectados em sedimentos, rios e lagos, provocando uma quantidade considerável, em todo o mundo, de águas severamente contaminadas (PENG et al., 2009). A contaminação por metais em ambientes aquáticos é preocupante devido à sua toxicidade, abundância e persistência no ambiente, e subsequente acumulação em habitats aquáticos, microorganismos, na flora e fauna aquática, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana no longo prazo (CHABUKDHARA e NEMA, 2012).

De acordo com Ahmaruzzaman (2011), a remoção de íons metálicos de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizado para a remoção de metais de água. No entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir volumes de lamas e baixa remoção de metais, ou serem de alto custo limitando o uso na prática. Dentre os diversos

métodos, o processo de adsorção é um dos métodos eficazes usados para remoção de metais pesados a partir de solução aquosa (ÖZACAR et al., 2008), sendo que a procura por novos adsorventes está sendo focada nos biomateriais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis.

Entretanto, segundo Peña-Rodríguez et al. (2010), visando aumentar o potencial sortivo de adsorventes naturais, por meio da formação de novos grupos funcionais na superfície do adsorvente ou aumento da área superficial, diversas pesquisas relatam a realização de modificações químicas em adsorventes principalmente de origem vegetal.

Desta maneira, esta pesquisa buscou desenvolver adsorventes modificados química e físico-quimicamente da casca da castanha do caju (*Anarcadium occidentale* L.), casca da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K) e caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart), que são provenientes do beneficiamento do produto de três culturas com ampla disponibilidade no norte e nordeste brasileiro.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aspectos socioeconômicos da cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.)

O cajueiro, *Anacardium occidentale* L. (Anacardiaceae), é uma árvore nativa da América Tropical, produtora de castanhas comestíveis e succulentos pedúnculos (pseudofrutos) amplamente consumidos pela população de diversos países (OLIVEIRA, 2008; LEITÃO et al., 2013). O caju, entre as frutíferas cultivadas, destaca-se no contexto sócio-econômico de algumas regiões tropicais subdesenvolvidas, ao redor de todo o globo, pelo alto valor nutritivo e comercial dos seus produtos, e também pelo caráter de trabalho intensivo, cuja produção e industrialização garantem expressivo fluxo de renda, tornando esta cultura uma fonte importante de oportunidades de emprego para a população (PEREIRA et al., 2005; RAMOS et al., 2011).

A cultura do caju pode ser encontrada numa faixa entre os paralelos de 27 °N, no sudeste da Flórida, e 28 °S na África do Sul (OLIVEIRA, 2008), estendendo-se para outros países como Moçambique, Índia, Angola e Quênia, desde o século XVI (ASSUNÇÃO e MERCADANTE, 2003). No Brasil esta espécie é localizada principalmente nas regiões Norte e Nordeste, no qual a indústria do caju representa a maior parte da economia regional, sendo uma das principais fontes de renda e trabalho nas zonas rurais (MOREIRA et al., 2013).

O cultivo de caju encontra-se em expansão (MOREIRA et al., 2013), devido principalmente ao seu potencial para agregar valores significativos advindo de seus subprodutos. O principal destino econômico da cultura é a produção de castanhas, o segundo produto mais comercializado do cajueiro é o pseudofruto, na qual apresenta um sabor agradável e da alta composição nutricional (RAMOS et al., 2011), podendo ser consumido *in natura* ou industrializado sob a forma de sucos, sorvetes, doces diversos, licor, mel, geléias, cajuína, refrigerantes gaseificados, vinho e aguardente (PINHO et al., 2011). Além de serem comestíveis, as castanhas e os pseudofrutos também são amplamente utilizados em produtos farmacêuticos e químicos (LEITÃO et al., 2013).

A castanha de caju é composta por amêndoa, película e casca (Figura 1 e 2). A castanha ou amêndoa é o fruto comestível obtida após o processamento da castanha de caju, possui um alto valor nutritivo (SOARES et al., 2012), podendo ser consumida como castanha, torrada, farinha, no preparo de doces, pratos quentes, sendo exportada para todo o mundo. Do total produzido 47% é destinado ao consumo *in natura* e 53% vai para o processamento industrial.

A maior parte dos frutos produzidos é consumida no próprio país, por isto o Brasil é o 15º país exportador (CORRÊA et al., 2008)

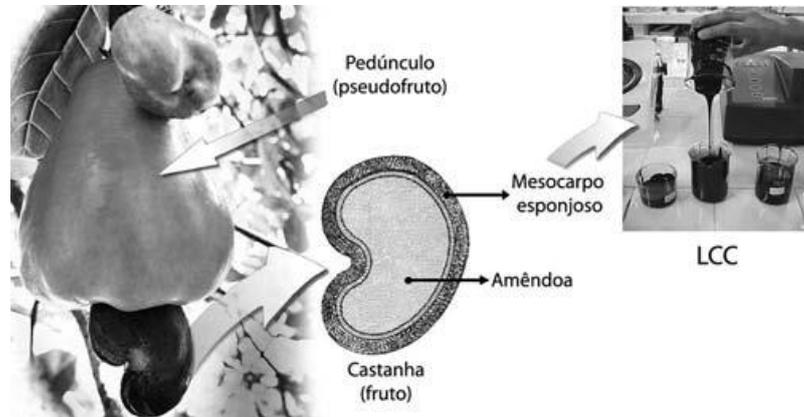


Figura 1 – Partes da castanha de caju.  
Fonte: Mazzeto et al. (2009)

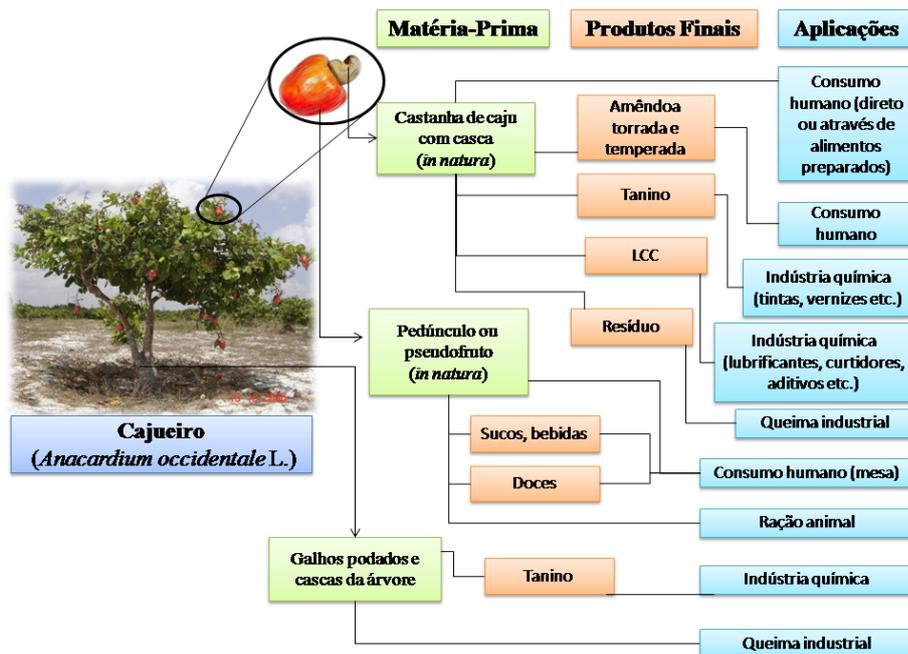


Figura 2 – Cadeia produtiva do caju (*A. occidentale* L.).  
Fonte: O autor.

Segundo Mesquita et al. (2008), dos anos 60 em diante, a cajucultura teve um grande incremento de área plantada, devido a incentivos de programas governamentais. Isto contribuiu para um intenso monocultivo e conseqüente desequilíbrio ambiental, favorecendo o aparecimento de problemas fitossanitários (MESQUITA et al., 2008), ocorrências características de culturas predominantes.

A cultura do caju é de fundamental importância para a economia do Nordeste brasileiro, na qual os principais produtores de castanha de caju são os Estados do Piauí, Rio Grande do Norte e Ceará, sendo este último o de maior destaque na produção, detendo cerca de 70% das indústrias de beneficiamento de toda a região nordestina. Sendo assim, a castanha de caju torna-se o principal produto da pauta de exportações, gerando somente no Ceará cerca de 20 mil empregos, além de proporcionar 280 mil postos de trabalho no campo (CONAB, 2016).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2013), no último relatório divulgado no mês de junho de 2013 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a estimativa de produção de castanhas de caju para este ano é de 270294 t. Segundo a CONAB (2013), estes dados representam um incremento de 255,4% em comparação ao ano anterior, devido à safra de 2012 ter sido atípica por conta de uma das maiores severidades climáticas dos últimos 40 anos que ocorreu no Nordeste brasileiro (Figura 3).

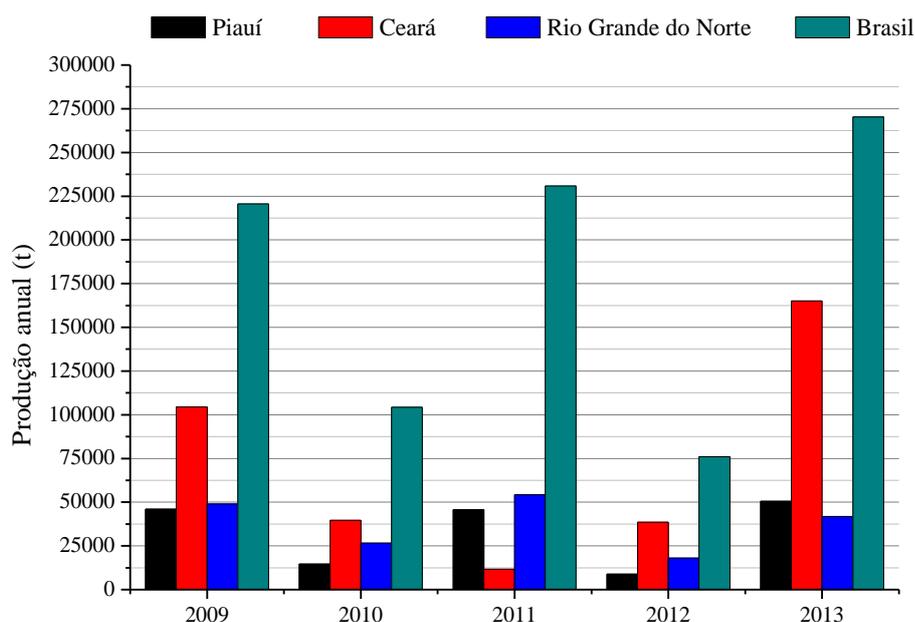


Figura 3 – Produção de castanha de caju no Brasil e nos principais estados produtores. Fonte: CONAB (2013).

No nordeste brasileiro o beneficiamento das castanhas é realizado pelas minifábricas e pelas grandes indústrias. Nas minifábricas a mão-de-obra é mais intensificada, principalmente relacionada ao corte manual, que visa separar a amêndoa da casca, na qual o rendimento do LCC é melhor. Enquanto nas grandes unidades industriais existe o auxílio de etapas mecanizadas para o corte da castanha, aumenta o rendimento do produto (amêndoa) e subprodutos (cascas) (GUANZIROLI et al., 2009).

Considerando que 20% da castanha de caju é composta por casca e que a produção mundial é de 4,28 milhões de toneladas pode-se considerar que anualmente a produção de cascas é de aproximadamente 856 mil toneladas, sendo que no Brasil esta produção alcança o número de 54 mil toneladas.

As grandes indústrias aproveitam a casca da castanha de caju como combustível para as caldeiras. Nesse caso, o IBAMA fiscaliza as unidades industriais que utilizam a casca da castanha como combustível, exigindo-se a instalação de filtros, para evitar a poluição ambiental gerados pelos gases emitidos durante a combustão (LEITE, 1994).

Como nas minifábricas não há a necessidade de caldeiras, elimina-se o uso da casca da castanha como combustível. Com isto as cascas geradas do processamento nas minifábricas não seguem uma rotina de coleta adequada e são, na sua maioria, despejadas no solo implicando num grande aumento na geração de resíduos sólidos descartáveis (IRIAS et al., 2004).

Não apenas a cultura do caju, mas os setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente, por representarem, muitas vezes, perda de biomassa e nutrientes de alto valor (PINTO et al., 2006).

A criação de sistemas agroindustriais sustentáveis tem sido uma busca constante junto às cadeias produtivas agropecuárias. Atualmente, ações estão sendo implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o aproveitamento integral do caju (FRANÇA et al., 2008, PINHO et al., 2011).

## **2.2 Aspectos socioeconômicos da cultura do açaí (*Euterpe oleracea* Mart)**

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palmeira tropical, perene, nativa do Brasil que ocorre na região Norte e Nordeste. Pertencente à família Arecaceae e ao gênero *Euterpe*, a principal característica dessa espécie é a emissão de perfilhos, o que possibilita a sua exploração permanente, desde que racionalmente manejada (BENTES-GAMA et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2002).

As palmeiras de açaizeiro chegam a alcançar mais de 25 metros, com troncos de nove a 16 centímetros de diâmetro. O crescimento característico dessa palmeira em touceiras constitui um número significativo de estipes, que podem chegar até 25 em cada touceira, sendo que cada estipe produz anualmente de quatro a oito cachos de frutos. Cada cacho pesa quatro quilos de

fruto, e uma touceira produz cerca de 120 kg de fruto por safra (ROGÉZ, 2000; SHANLEY e MEDINA, 2005).

O fruto do açazeiro, principal produto desta palmeira, é arredondado, apresentando de um a dois centímetros de diâmetro e um peso médio de 0,8 a 2,3 gramas. Seu epicarpo é de cor violáceo-púrpura, quase negro e muito fino. O mesocarpo polposo e ligeiramente oleoso, também é bastante fino, tem apenas um a dois milímetros de espessura. O epicarpo e o mesocarpo constituem a parte comestível do fruto. O endocarpo, conhecido como caroço de açai, volumoso e duro, constitui cerca de 80% do volume total do fruto, sendo coberto por camadas fibrosas. Ainda, o endocarpo na maturidade é rico em celulose, hemicelulose e lignina (OLIVEIRA et al., 2002; PACHECO-PALENCIA et al., 2009; ROGÉZ, 2000). Os frutos ocorrem durante todo o ano, mas a maior abundância ocorre na estação seca, entre julho e dezembro (SHANLEY e MEDINA, 2005).

A produção de açai é proveniente, em sua maioria, do extrativismo, demonstrando que a atividade ainda está dependente de *E. oleracea* nativa (FARIAS NETO et al., 2012), mas existe uma forte tendência de implementação de cultivos comerciais, devido aos investimentos em pesquisa para novas cultivares, precoces e adaptadas à terra firme, com alta produtividade (ALBIERO et al., 2012).

O açazeiro desenvolve-se bem em vários tipos de solos, sendo encontrado nas terras firmes e áreas inundáveis, porém não suporta locais permanentemente alagados. Tem-se conhecimento de que, no estado do Pará, a maioria dos plantios comerciais são realizados em solos de terra firme, onde predominam os Latossolos Amarelos de baixa fertilidade natural (VIÉGAS et al., 2004). Logo, com a expansão do mercado nacional e internacional de açai, além do manejo de áreas de várzeas, o plantio está expandindo-se em áreas de terra firmes. Nesse sentido, a mesorregião do nordeste paraense, tem despertado a atenção dos produtores no plantio de açazeiros, muitos deles, procurando inovar técnicas de cultivo visando a desenvolver sistemas de cultivos apropriados, aumentar a produtividade e a produção, tanto na safra como na entressafra (FARIAS NETO et al., 2011).

De acordo com o CONAB (2014), a produção nacional de açai correspondeu a 198149 toneladas em 2014, o equivalente a um aumento de 73,1% em relação ao ano anterior. Dentre os estados que contribuíram para este total configuram os da região Norte: Rondônia, Acre, Amazonas, Pará, Amapá e Tocantins e da região Nordeste: Maranhão e Bahia. Ainda, o estado do Pará respondeu por 50,7% da produção nacional. Em termos de valor de produção, os coquilhos de açai atingiram um valor de R\$ 304,6 milhões em 2011.

Segundo Pessoa et al. (2010), a crescente comercialização do açaí é justificada por várias tendências, dentre elas, a conveniência regional pelo consumo do fruto e pelo fato do mesmo constituir um alimento natural e funcional. Assim, o Brasil se posiciona como o maior produtor, consumidor e exportador desse produto.

O consumo de açaí na região norte do Brasil se faz, em geral, combinado com outros alimentos regionais ou, ainda, na forma de sorvetes, cremes, mingaus, geléias e licores. No suldeste, o açaí é consumido de forma distinta da praticada na região norte, pois o objetivo dos consumidores é a ingestão de um alimento energético e nutricionalmente completo. Para essa finalidade são adicionados ao açaí cereais, frutas e carboidratos de assimilação rápida para compensar sua deficiência em açúcares simples (NASCIMENTO et al., 2008).

A exportação de açaí para outros países aumentou ao longo dos anos, principalmente devido à comercialização da polpa desse fruto (RUFINO et al., 2011). Esta polpa têm recebido muita atenção devido a sua composição fenólica, apresentando elevada capacidade antioxidante e potenciais efeitos anti-inflamatórios (XIE et al., 2011; KANG et al., 2012; MULABAGAL e CALDERÓN, 2012; MOURA et al., 2012), além de ser considerada um alimento de alta qualidade nutricional, devido a sua composição que apresenta uma grande quantidade de lipídios, proteínas, sais minerais e fibras dietéticas insolúveis (GORDON et al., 2012; MACHADO et al., 2012, INÁCIO et al., 2013).

O processo de obtenção da polpa de açaí e o grau de beneficiamento são realizados de forma artesanal e com baixo índice tecnológico. A cadeia produtiva, que contempla a agroindústria do açaí é representada por três etapas interligadas, sendo que a primeira corresponde ao plantio do açazeiro, a segunda ao beneficiamento do açaí e a terceira a distribuição do produto (KOIZIMI, 2011). Especificamente, na etapa de beneficiamento do açaí ocorre o processo de despulpamento do fruto, o qual consiste na separação semi industrial ou industrial da parte comestível do fruto (epicarpo e mesocarpo) do caroço, o qual dará origem a um produto, a polpa de açaí e ao caroço de açaí (PINTO et al., 2010).

### **2.3 Aspectos socioeconômicos da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.)**

Uma das plantas mais importantes da Amazônia é a castanha do Brasil (*Bertholletia Excelsa* HBK) (NYBG, 2013). As sementes comestíveis da espécie são frequentemente citadas como o mais importante produto de reservas extrativistas na Amazônia, gerando sustento a população e, por não exigir o aniquilamento de suas matrizes, sustentabilidade a floresta.

Seu nome científico, *Bertholletia excelsa* H.B.K., vem da descrição de Humboldt, Bompland e Kunth, em 1808, quando denominaram a árvore majestosa da floresta. A castanha do Brasil é classificada taxonomicamente da seguinte forma: Angiospermae; Classe: Dicotiledônea; Família: Lecythidaceae; Gênero: *Bertholletia*; Espécie: *excelsa* (NYBG, 2013).

A castanheira do Brasil é planta semidecídua, heliófila e é originária exclusivamente da Floresta Amazônica (EMBRAPA, 2009). As castanheiras do gênero *Bertholletia* ocorrem em toda a região amazônica, principalmente na Bolívia, Brasil e Peru, ocupando uma área total estimada em 325 milhões de hectares, no entanto, as formações mais compactas ocorrem no Brasil (TONINI e ARCO - VERDE, 2004). A cultura da castanha é uma das espécies mais importantes da exploração extrativista (LOURERO et al., 1979; SIMÕES, 2004).

*Bertholletia excelsa* H.B.K. tem vários nomes populares: castanha verdadeira, castanheira, castanha do Pará, castanha do Maranhão, Brazil nut, Pará nut, (LOUREIRO, 1979; DONADIO, 2002; BONELI, 2001). Porém, para efeito de comercialização, a castanha do Pará foi classificada pelo Ministério da Agricultura e regulamentada pela portaria nº 5.975, de 30 de novembro de 2006 como castanha do Brasil (BRASIL, 2006).

Segundo Pennacchio (2006), trata-se de uma espécie encontrada em solos pobres, desestruturados, drenados e argilosos ou argilo arenosos. Aliado a este fato, esta essência não é encontrada em áreas com drenagem deficiente, nem em solos excessivamente compactados, adaptando-se bem em terras firmes e altas. Cresce naturalmente em clima quente e úmido, em áreas com precipitação média entre 1500 a 2800 mm/ano, áreas com grande período sem água.

A castanheira, ao lado de outras de outras essências florestais, é uma excelente alternativa para reflorestamento de áreas degradadas de pastagens ou de cultivos anuais, tanto para a produção de frutos como para a extração de madeira (MÜLLER, 1995). Porém, a madeira, apesar de muito boa para forros, paredes e soalhos, não tem uso constante devido a seus frutos possuírem maior valor comercial (SILVA et al., 1977), e em razão de estar protegida pela lei através da portaria nº 5.975, de 30 de novembro de 2006 (BRASIL, 2006), que dispõe sobre a exploração das florestas primitivas e demais formas de vegetação arbórea na Amazônia.

Serrano (2005), descreve o fruto da castanheira como um pixídio imperfeito, lenhoso, vulgarmente denominado de ouriço, extremamente duro constituído de células pétreas, parte superior com uma região diferenciada, correspondendo à zona calicar. O líber da casca fornece fibras para cordoaria, após a retirada das sementes, é usado na confecção de peças de artesanato (BONELLI et al., 2001).

A árvore pode produzir aproximadamente 300 a 1000 destas vagens de frutos, dependendo da idade da castanheira (BONELLI et al., 2001).

Dentro de cada cápsula de frutas há 12 a 25 castanhas com casca individual (Bonelli et al., 2001) e dentro das sementes as amêndoas, principal produto da castanha do Brasil. Suas amêndoas são muito apreciadas internacionalmente devido ao seu alto valor nutritivo, podendo ser consumidas *in natura* ou em mistura com outros alimentos, constituindo um dos principais produtos de exportação da Amazônia (WADT e SILVA, 2008).

A produção mundial de castanha estimada é apresentada na Figura 4, que mostra os maiores produtores mundiais (FAOSTAT, 2011).

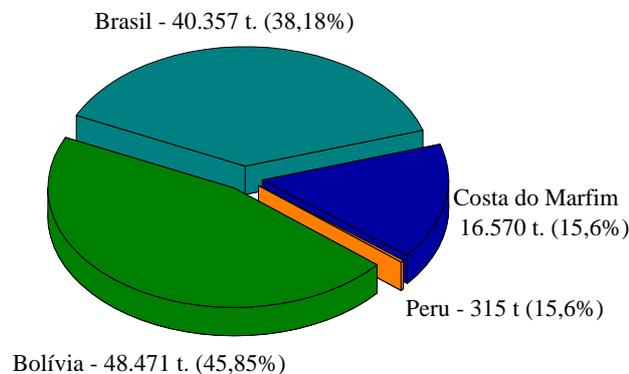


Figura 4 – Ranking mundial de produção de castanha do Brasil.  
Fonte: FAOSTAT, 2011.

O Brasil é nº 2 no ranking mundial de produção de castanha do Brasil, sendo responsável por 38,2 % da produção mundial. O primeiro neste ranking é a Bolívia, com 45,85% de toda a produção mundial, sendo os principais países importadores das sementes ou amêndoas são Estados Unidos, Alemanha, Espanha e França (FAOSTAT, 2011).

Segundo Tonini (2007), as florestas com castanheiras cobrem uma superfície de aproximadamente 325 milhões de hectares na Amazônia, com a maior parte distribuída entre o Brasil (300 milhões), a Bolívia (10 milhões) e o Peru (2,5 milhões). A Bolívia domina o mercado da castanha, não só em quantidade exportada, mas também em tecnologia, níveis sanitários e, principalmente, valor agregado (COSLOVSKY, 2005).

No Brasil, castanheiras são encontradas em todos os estados da Amazônia Legal, incluindo os estados de Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins e parte do estado do Mato Grosso, sendo que os maiores produtores são os estados do Acre, Amazonas e Pará (LORENZI, 2000; IBGE, 2012).

O período de safra da castanha do Brasil varia nos diversos estados da Amazônia: no Acre, os frutos caem de dezembro a fevereiro; no Pará, entre janeiro e abril. No Amapá, a safra compreende os meses de janeiro a maio; no Amazonas, de dezembro a abril; em Mato Grosso, do mês de outubro a março (PINTO et al., 2010).

Apesar de a castanheira fornecer diversos produtos e subprodutos, as amêndoas apresentam maior valor econômico por ser utilizada de muitas maneiras, *in natura*, para produção de óleos, leite, farinha de castanha, além de apresentar alto valor nutritivo, pela alta qualidade de seus aminoácidos (SOUZA, 2003).

A castanha passou, então, a desempenhar um papel fundamental na economia de vários estados, assumindo hoje o primeiro lugar na ordem dos produtos não-madeireiros explorados no Acre, sendo responsável pela manutenção de milhares de famílias que vivem do modelo extrativista (IBGE, 2012).

Segundo Homma (2004) a exploração de castanha do Brasil, tornou-se a principal atividade econômica na região amazônica, desde o declínio da exploração de borracha. Esta atividade vem sustentando milhares de extrativistas e toda uma oligarquia decorrente dessa riqueza. A castanha se caracteriza como um produto com alta elasticidade na demanda; ou seja, se os preços aumentam a tendência é de que o consumo caia, pois, os consumidores tendem a não a comprar ou a procurar substitutos no grupo das castanhas (PENNACHIO et al., 2004).

Segundo dados do IBGE, em 1990 o Brasil produzia 51.200 toneladas de castanha do Brasil, enquanto que em 2012 foram produzidas 38.805 toneladas. Já a exportação, que em 1997 foi de 14.600 toneladas, em 2012 foi de 10.400 toneladas. Segundo Pennachio et al. (2004), a queda nas exportações, verificada nos últimos anos, é em virtude do fortalecimento do mercado interno. Com uma política brasileira de difusão do consumo interno, passou-se a exportar menos. O país já chegou a exportar, em 2008, 50% de sua produção e atualmente este número caiu para 27% do total coletado. Grande parte do destino da castanha do Brasil no mercado externo é para a composição do chamado mix de castanhas.

O Pará é o maior produtor brasileiro de castanha, seguido pelo Amazonas, que é o segundo. A Região Norte é responsável por 96,03% da produção nacional de castanha do Brasil, o que representa cerca de R\$ 30 milhões na economia local, com impactos diretos na vida de comunidades extrativistas, pequenos agricultores e populações indígenas (TONINI, 2007; IBGE, 2012).

O processo de beneficiamento das castanhas comercializadas na forma de amêndoa é composto, no mínimo, pelas etapas de autoclavagem, onde as castanhas são submetidas a vapor

d'água sob pressão, de modo que a amêndoa se “descole” da casca, facilitando o descascamento sem lhes causar danos (PINTO et al., 2010).

O método mais utilizado para a quebra das castanhas é o descascador manual de estrutura simplificada e de fácil manuseio. Estima-se que a produção dos resíduos de castanha seja elevada, pois considera-se que cada ouriço tenha um peso médio de 2,4 kg, sendo aproximadamente 1,0 kg de castanhas limpas e 1,4 kg de resíduos (biomassa residual), incluindo as cascas da castanha bruta.

## **2.4 Poluição do sistema aquático**

Com a rápida expansão e desenvolvimento de várias indústrias, grandes quantidades de águas residuais, produzida a partir de processos industriais, estão sendo depositadas nos solos e nos sistemas aquáticos. O problema é que geralmente, estas águas residuais contêm muitos poluentes, tais como os íons catiônicos e aniônicos, petróleo e produtos orgânicos, que possuem efeitos venenosos e tóxicos sobre os ecossistemas (WANG e PENG, 2010). Porém, de acordo com Tarley e Arruda (2003), não somente a industrialização, mas a agricultura também promove o incremento de substâncias químicas potencialmente tóxicas nos ambientes.

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície da Terra e é o constituinte inorgânico mais abundante da matéria viva, integrando aproximadamente dois terços do corpo humano (VIUTIK et al., 2010). O Brasil possui 13% dos recursos hídricos superficiais de água doce. No entanto, o sistema é bastante frágil, pois vários poluentes são descartados nos rios e lagos, incluindo metais, óleos, pesticidas, corantes entre outras substâncias.

Em todo o caso, poluição hídrica pode ser definida como a introdução de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades da água, afetando, ou podendo afetar, a saúde das espécies animais e vegetais que dependam dessas águas ou que com elas tenham contato, ou mesmo que venham a provocar modificações físico-químicas nas espécies minerais contatadas (MARAGON et al., 2005). Isso é evidenciado pelo comportamento do ser humano na busca pelo seu bem-estar, as atitudes do dia a dia contribuem para o aumento da produção e industrialização de produtos que lhe oferecem conforto e que ao mesmo tempo geram resíduos colocando em risco o seu próprio bem-estar.

A água pode sofrer a ação de contaminantes em diferentes ambientes, nas cidades, por exemplo, ela é contaminada pelo esgoto, monóxido de carbono, produtos derivados de petróleo e bactérias. Já na agricultura esta contaminação se dá pelos fertilizantes, inseticidas, fungicidas,

herbicidas e nitratos, que são carregados pela chuva ou infiltrados no solo, contaminando os mananciais subterrâneos e os lençóis freáticos (PEREIRA, 2004).

Os fertilizantes usados para suprir as deficiências de micronutrientes apresentam em sua composição, além dos nutrientes desejados, teores de metais pesados tóxicos. Com a aplicação destes ocorre o aumento das concentrações de metais no solo (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Fundição de metais emitidos é transferida para o meio ambiente, como do solo para as águas e plantas, e pode, eventualmente, entrar no corpo humano através das cadeias alimentares ou ingestão direta, o que irá representar uma ameaça para a saúde humana (BI et al., 2006).

Desta forma a introdução de contaminantes no solo pode provocar contaminação da água subterrânea, o que ocasionará múltiplas implicações negativas para cadeia alimentar, para a saúde humana e para os diversos ecossistemas e recursos naturais (ISLAM et al., 2007), pois atinge os mananciais que abastecem os poços de água de diversos tipos (CETESB, 1995).

## **2.5 Essencialidade e toxicidade dos metais pesados**

Acredita-se que o início da utilização dos metais pelo ser humano ocorreu por volta de 2.000 anos a.C., quando grandes quantidades de chumbo (Pb) eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata (LOPES, 2010).

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

Dentre os diversos contaminantes gerados por essas atividades, os metais afiguram-se como sendo extremamente nocivos ao ambiente, e constituem uma ameaça potencial à saúde pública e a natureza (JOHNSON et al., 2002; OLGUN e ATAR, 2012). Este grupo de contaminante, contem elementos que podem ser tóxicos e acumular em tecidos vivos causando várias doenças e desordens nos seres vivos (BUASRI et al., 2012).

Grandes problemas ambientais estão relacionados à quantidade de metais que são acumulados por plantas utilizadas na alimentação humana ou animal, as formas como se distribuem dentro dos tecidos das plantas e seu papel na transferência desses elementos para outros organismos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

No ambiente aquático, por exemplo, eles podem ocorrer em diversas formas sendo em soluções na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos e inorgânicos, podendo formar ou ficar retidos nas partículas coloidais minerais ou orgânicas, permanecendo no sedimento, ou incorporados à biota (LOPES, 2010).

Segundo Baird (2002), a presença dos metais na cadeia alimentar humana pode ser controlada limitando-se o seu uso em produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com estes elementos.

Estes, em excesso, podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (SALGADO, 2003).

O termo “elemento traço” tem sido utilizado, cada vez mais freqüentemente, como substituto de “metais pesados”, caracterizados como metais presentes em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos, sendo alguns considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Para a definição destes termos deve-se levar em consideração características químicas importantes, como densidade, massa atômica, número atômico, propriedades químicas, bem como definições que levam em consideração a toxicidade dos elementos (DUFFUS, 2002).

A expressão metal pesada é aplicada aos elementos que tem massa específica maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou que possuem número atômico maior que 20. Na lista dos metais pesados estão com maior frequência os seguintes elementos: cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (V), prata (Ag), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Existem vários fatores que afetam a disponibilidade dos metais pesados para as plantas, entre eles o solo, espécie vegetal, estágio de maturação, rendimento, manejo da cultura e clima (McDOWELL et al., 1993). No entanto, o principal fator é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais (MENGEL e KIRBY, 1987).

Estes elementos, quando relacionados à atuação na fisiologia dos seres vivos e dependendo do elemento e da dose em que se encontram, podem ser classificados em essenciais, benéficos e tóxicos.

### 2.5.1 Metais essenciais aos seres vivos

Entre os micronutrientes aparecem vários metais cuja ausência destes é limitante para o desenvolvimento de plantas (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Em teores adequados ao bom funcionamento fisiológico, os metais Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn são essenciais às plantas e os metais cobalto Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são essenciais aos animais, o Co é essencial às bactérias fixadoras de nitrogênio. Apesar disto, o excesso de qualquer destes elementos pode torná-los tóxicos aos seres vivos (BUSTAMANTE, 1993; KIEHL, 1995; BERTON, 2000).

Alguns exemplos de metais que geralmente estão relacionados à nutrição humana são:  $\text{Cr}^{3+}$ , Cu, Fe, Mn, Mo, Se e Zn (GOYER e CLARKSON, 2001), sendo que o Mn é ativador e constituinte de enzimas (WHO, 1996a).

Vale ressaltar que metais essenciais podem também ser cancerígenos, o Cr é um exemplo desta dualidade, ele é essencial na forma de  $\text{Cr}^{3+}$  e cancerígeno na forma de  $\text{Cr}^{6+}$  (SUNDERMAN, 1978).

### 2.5.2 Metais benéficos aos seres vivos

Os metais classificados como benéficos não são reconhecidos como essenciais à saúde animal ou ao desenvolvimento das plantas, porém podem ter efeitos que colaboram com o desenvolvimento de animais e plantas (MALAVOLTA, 1994; WHO, 1996b; NAS/IOM, 2003).

Os metais B, Ni, Si e V têm demonstrado apresentar funções biológicas em plantas e alguns animais, mas ainda não foi demonstrada sua essencialidade para os seres humanos (NAS/IOM, 2003)

De acordo com a mesma publicação, o B é um nutriente essencial para plantas e alguns microrganismos e tem função na reprodução e desenvolvimento e possibilita o metabolismo de minerais e carboidratos. O Ni pode servir como um co-fator ou componente estrutural de metaloenzimas específicas com uma grande variedade de funções fisiológicas em pequenos animais. O Ni tem se mostrado como um facilitador na absorção e metabolismo de íons férricos.

Em estudos realizados, os ratos quando privados de Ni, demonstraram crescimento retardado, baixa hemoglobina e o metabolismo da glicose prejudicado.

Apesar dos benefícios que são atribuídos a esses metais, eles são tóxicos quando encontrados em altas concentrações e sua falta não é considerada um fator limitante (MALAVOLTA, 1994; WHO, 1996b; NAS/IOM, 2003).

### 2.5.3 Metais tóxicos aos seres vivos

Os metais tóxicos representam um grupo de contaminantes que requer um tratamento especial pois não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem tornar-se ainda mais nocivos quando reagem com alguns componentes dos solos e sedimentos encontrados nos efluentes poluídos (JORDÃO e PESSOA, 1993).

Dentre os metais não essenciais ou tóxicos destacam-se principalmente o Cd, o Cr e o Pb, sendo considerados prejudiciais ao desenvolvimento das plantas e tóxicos aos seres vivos (GONÇALVES Jr. et al., 2000). Há ainda metais que podem ser essenciais ou benéficos, porém em altas concentrações expressam a sua toxicidade em plantas ou animais, como o Mn.

#### 2.5.3.1 Cádmio (Cd)

O Cd possui número atômico 48 e massa específica  $8,64 \text{ g cm}^{-3}$  (AVILA – CAMPOS, 2004). Seu potencial tóxico ficou evidente com o crescente desenvolvimento industrial verificado no início do século XX. Nesta época, atividades de mineração contaminaram o rio Jinzu, no Japão, com quantidades mínimas deste elemento e outros metais tóxicos, ocasionando a sua acumulação em lavouras de arroz. As comunidades agrícolas locais foram acometidas pela doença de Itai-Itai, causada por ingestão de arroz contaminado com este metal. A partir deste fato, a intoxicação chamou atenção para a relevância do Cd como um contaminante perigoso ao ambiente (SCHÄFER et al., 1999).

Ainda conforme o autor, os seres humanos são expostos ao Cd principalmente por ingestão de alimento contaminado e por altas concentrações do metal no ar. Uma forma de contaminação aérea usual é por inalação de pó de Cd ou aerossóis contendo partículas do metal durante exposição ocupacional. Estas partículas são especialmente nocivas, pois podem ser retidas nos alvéolos pulmonares.

Contaminações aquáticas deste metal podem ocorrer por meio de erosão do solo, vazamentos de aterros, uso de lodos de esgotos, fertilizantes ou ainda, contaminações devido aos lançamentos de efluentes industriais. Devido à contaminação de rios, os solos localizados em suas proximidades podem ser atingidos pelo Cd por meio de irrigação para fins agrícolas, sedimentos dragados ou por inundações (ORTIZ, 2000). Outro exemplo de contaminação ambiental com Cd seria a compostagem de lixo urbano, ou utilização de resíduos de tratamentos de esgotos para a adubação (GUIMARÃES et al., 2008).

Atribui-se ao Cd a causa de vários processos patológicos no homem, como tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose e câncer. No corpo, o metabolismo ocorre pela absorção gastrointestinal, penetrando na circulação sanguínea e concentrando no plasma, alcançando os glóbulos vermelhos, depois segue para os rins, fígado, pâncreas e glândulas salivares. Em parte, o Cd age bloqueando o grupamento tiol, inibindo a respiração celular e em alguns sistemas enzimáticos de grande importância para o funcionamento do organismo (TEIXEIRA, 1998).

Nas águas naturais o Cd é encontrado em sedimentos de fundo e em partículas em suspensão, em águas não poluídas seu valor não ultrapassa a  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um limite máximo de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , pois contaminações com concentrações superiores a este valor causam risco à saúde humana (LACERDA et al., 2000; BISCARO et al., 2007).

Para se retirar o Cd do meio ambiente, a fim de se evitar a intoxicação por este metal, muitas técnicas de remediação têm sido utilizadas. Para se garantir uma maior eficiência na retirada do Cd, algumas características deste metal devem ser levadas em consideração, como a mobilidade do mesmo no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas principalmente pelo pH que possibilita uma maior mobilidade do Cd (quando se encontra entre 4,5 e 5,5) e a formação de complexos insolúveis por parte dos metais (que irá definir quanto do metal está disponível no meio) (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2005).

A solubilidade do  $\text{Cd}^{2+}$ , na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 5.

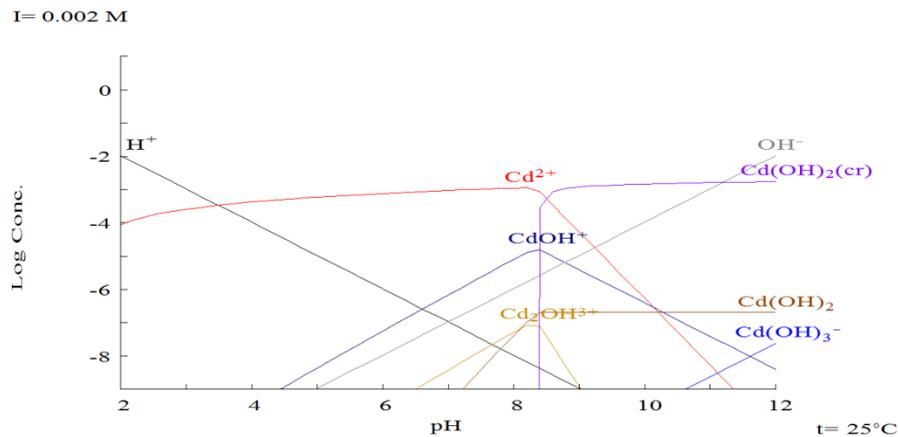


Figura 5 – Diagrama das espécies de  $\text{Cd}^{2+}$  em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

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

### 2.5.3.2 Chumbo (Pb)

O Pb possui número atômico 82 e massa específica  $11,35 \text{ g cm}^{-3}$  (AVILA – CAMPOS, 2004), é tóxico e tem efeito cumulativo ao longo dos anos para o organismo animal.

Conforme Quitério et al. (2006) este elemento é de ocorrência natural, encontrado em relativa abundância na crosta terrestre, quase sempre como sulfeto de chumbo, sendo que as maiores fontes geológicas do metal são as rochas ígneas e metamórficas.

O Pb tem-se destacado como um dos maiores poluentes do meio ambiente, o que pode ser atribuído, principalmente, ao seu largo uso industrial. A contaminação do solo com Pb pode resultar numa série de problemas ambientais, incluindo perda de vegetação, contaminação de águas superficiais e de aquíferos, além de toxicidade direta para microorganismos, animais e humanos (ALVES et al., 2008). A queima de combustíveis fósseis é uma das suas principais fontes de poluição (LACERDA et al., 2000).

Uma vez que os seres humanos estão expostos a outras fontes de contaminação de Pb por meio do ar e alimentos, sua presença na água deve ser limitada a baixas concentrações. A OMS estabelece um valor limite de até  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  na água. O Pb em águas superficiais apresenta teor muito baixo.

Quando ingerido em altas concentrações, este metal é capaz de provocar lesões no sistema neuromuscular e problemas de circulação no cérebro e no tubo digestivo, apresentando sintomas como anorexia, náuseas, paralisia, distúrbios visuais, anemia e convulsões. Os sais de Pb são extremamente tóxicos ao ser humano, tanto em exposições rápidas ou lentas (TEIXEIRA, 1998).

O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o Pb, pois o metal interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer (AVILA-CAMPOS, 2004).

A literatura da área de toxicologia aponta que a alta plumbemia (acima de 10 µg/dl) está relacionada à hiperatividade, a agressividade, e ao comportamento disruptivo em crianças, além de estar associada à diminuição da inteligência percepção empobrecida e dificuldade de concentração (ATSDR, 1994; DASCÂNIO e VALLE, 2007).

O contato humano com grandes concentrações deste elemento pode levar a distúrbios em praticamente todas as partes do organismo (principalmente sistema nervoso central, sangue e rins), culminando com a morte. Em doses baixas, há alteração na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais, levando a alterações psicológicas e comportamentais, sendo a diminuição da inteligência um dos seus efeitos (TONG et al., 2000).

O pH é um dos fatores que afeta mais diretamente na disponibilidade do Pb para o meio onde este se encontra, seja o solo, a água ou algum organismo vivo. A solubilidade do Pb, na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>, em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 6.

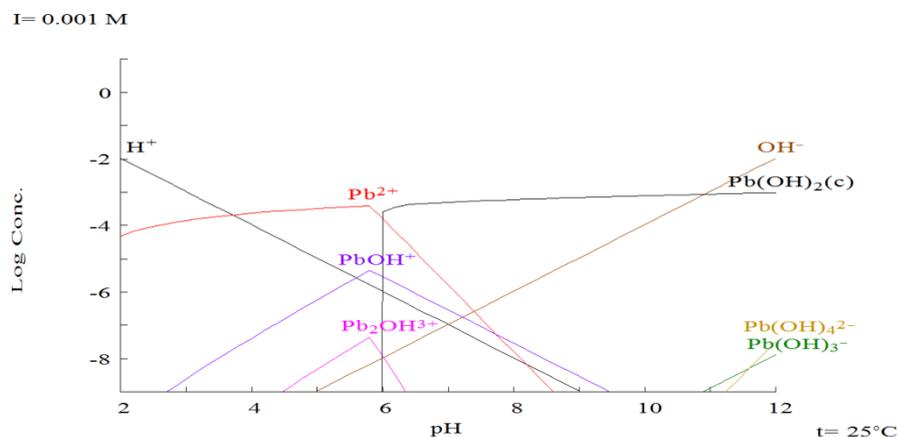


Figura 6 – Diagrama das espécies de Pb<sup>2+</sup> em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

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

### 2.5.3.3 Cromo (Cr)

O Cr possui número atômico 24 e massa específica  $7,18 \text{ g cm}^{-3}$  (AVILA-CAMPOS, 2004), é raramente encontrado nas águas naturais, estando a sua presença associada à contaminação, por meio de processos industriais ou provenientes de curtumes e de águas de refrigeração. Ele é considerado cancerígeno na sua forma hexavalente, estimando-se valores máximos permissíveis em corpos de água de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  (LACERDA et al., 2000). É comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas como na produção de aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel e fotografias por exemplo (CETESB, 2005).

Nas plantas o Cr causa clorose nas folhas, mau desenvolvimento das raízes, resultando em redução de crescimento foliar, radicular e morte (CASTILHOS et al., 2001).

A população pode estar exposta ao Cr pela ingestão de alimento e águas contaminadas, via cutânea, além da inalação de ar (CETESB, 2005).

O metal absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no extrato superior da mesoderme. A maior parte do Cr é eliminada por meio da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório. Em níveis bronco-pulmonares e gastrointestinais produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras (AVILA-CAMPOS, 2004).

Os sais trivalentes de Cr possuem maior atividade no corpo humano e não são facilmente absorvidos pelo sistema digestivo, formando complexos estáveis nas camadas superficiais da pele. Os sais hexavalentes quando ingeridos, tornam-se irritantes e corrosivos para as mucosas. O ácido crômico, os cromatos e dicromatos provocam maiores problemas a saúde quando inalados ou por contato com a pele (TEIXEIRA, 1998).

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 7, para o  $\text{Cr}^{3+}$  na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ,

enquanto que para faixas de pH mais ácido predominam formas solúveis como  $\text{Cr}^{3+}$  e hidróxidos de Cr, em faixas mais alcalinas predominam complexos insolúveis e ânions de Cr.

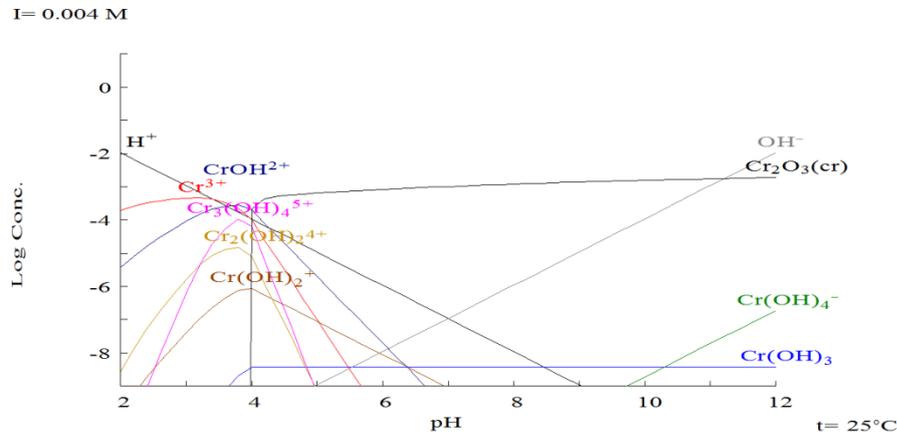


Figura 7 – Diagrama das espécies de  $\text{Cr}^{3+}$  em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

## 2.6. Legislação brasileira sobre a qualidade das águas e recursos hídricos

Com a finalidade de gerenciar os recursos hídricos no território brasileiro e disciplinar o aproveitamento da água, que em 1934 o Brasil lançou a sua corrida em busca de proteção dos recursos hídricos, por meio do Decreto nº 24.643, instituindo o “Código de Águas” que tinha como seu maior objetivo, dividir as águas de uso Público, Comum e Particular. Entretanto após meio século de aplicação desta Lei, conflitos em torno da disponibilidade e da qualidade dos mananciais hídricos foram surgindo e levaram a sociedade a cobrar novos arranjos legais, tanto na esfera federal como estadual, para melhor gerenciar esses recursos (BRASIL, 1934)

A partir da década de 1980 começam a surgir novas legislações para estabelecer os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, ao contrário do passado na qual as legislações ambientais aplicavam preferencialmente aspectos de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água.

Em 1986 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece por meio da Resolução nº 20 a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais para o enquadramento, as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 1986). Mais tarde, esta resolução foi revogada pela Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d’água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento,

bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005). Esta resolução atualizada visava enquadrar as diretrizes ambientais e os critérios de classificação dos corpos d'água.

O Ministério da Saúde estipulou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano somente em dezembro de 2000, por meio da Portaria nº 1469 (BRASIL, 2000). A partir desta portaria, advém outra, a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004).

Ambas as legislações, a Resolução nº 357/2005 do CONAMA e a Portaria nº 518/2004 do MS objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental e contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro.

Ambas as legislações atribuem limites para a presença de metais tóxicos nos recursos hídricos brasileiros, e determinam valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para os metais Cd, Pb Cr, Zn e Cu.

De acordo com a Tabela 1, podem-se comparar os valores máximos permitidos entre a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde.

Tabela 1 – Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA, Portaria nº 518 do MS e Portaria nº 2914 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr

Metais	CONAMA nº 357 (2005) (mg L <sup>-1</sup> )	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L <sup>-1</sup> )	CONAMA nº 430 (2011) (mg L <sup>-1</sup> )	Portaria nº 2914 (2011) (mg L <sup>-1</sup> )
	Águas Doces	Padrão Potabilidade	Padrões de lançamentos de efluentes	Valores Máximos Permitidos
Cd	0,01	0,005	0,2	0,005
Pb	0,033	0,01	0,5	0,01
Cr	0,05	0,05	*	0,05

\* Resolução CONAMA nº 430/2011 Padrões de lançamentos de efluentes: Cr (III) 1 mg L<sup>-1</sup>, Cr (VI): 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Valores referentes ao padrão de aceitação para consumo humano;

A portaria nº 2914 de 12/12/2011 substituiu integralmente a Portaria nº 518 do M.S. revogando e estabelecendo um prazo máximo de vinte e quatro meses para que os órgãos e entidades sujeitos à esta Portaria promovam as adequações necessárias. Entretanto, a Portaria nº 2.914 não altera os VMP para os metais em estudo (BRASIL, 2011a). Em outro caso, a Resolução do CONAMA, nº 430 de 13 de maio de 2011, também foi estabelecida, visando

alterar parcialmente e complementar a Resolução nº 357 do CONAMA. Neste caso, a Resolução do CONAMA, nº 430 não substitui os padrões de potabilidade para águas de classe 3 (BRASIL, 2011b).

Somente a exigência formal da legislação brasileira não é suficiente para que essas leis sejam cumpridas. Vários recursos hídricos certamente já foram usados como fins de despejo de resíduos contaminados por metais, como Cd, Pb e Cr e diversos outros contaminantes. Por isso há a necessidade de pesquisas que visem remediar e descontaminar a água, independente de seus diversos fluxos, mas sejam formas eficientes, buscando economia e sustentabilidade.

## **2.7 Remediação de águas contaminadas**

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente crescimento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante freqüentes em todo o mundo (TIBURTIUS et al., 2004).

A implementação da remediação dessas áreas tenta minimizar os problemas ambientais ocorridos em função dessas ações.

Segundo Brasil (2009), a remediação é uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes de solo e de água subterrânea até níveis aceitáveis ambientalmente, tendendo a redução de riscos ambientais ou de exposição de trabalhadores e usuários do local e do recurso.

O risco de contaminação dos ecossistemas por metais tóxicos tem feito com que a ciência busque alternativas que possam impedir, ou pelo menos, diminuir os efeitos poluidores desses metais, ou ainda, remediar os ambientes já contaminados (TITO et al., 2008).

Uma das alternativas de remediação de recursos naturais contaminados por metais é o processo de adsorção, que regula a mobilidade e a biodisponibilidade dos poluentes em solução (ARAÚJO et al., 2002).

Esse processo é muito viável principalmente quando se trata da utilização dos adsorventes naturais como materiais alternativos na remoção de íons metálicos em solução, que têm sido muito atrativas em detrimento às técnicas convencionais, pois as principais vantagens

são atribuídas a alta eficiência, diminuição do uso de produtos sintéticos e utilização do produto “*in natura*”, dispensando qualquer tratamento prévio, além disso, ainda possibilita a recuperação do metal. Dessa maneira, os adsorventes naturais constituem-se em uma excelente alternativa para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (AHALYA et al., 2003).

## 2.8 Adsorção

Conforme Souza (1999), adsorção pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre, devido a um resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e que assim, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

Na adsorção, à substância que sofre o processo dá-se o nome de adsorvato e àquela que o promove dá-se o nome de adsorvente. Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície (CURBELO, 2002).

### 2.8.1 Processo de Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a propriedade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (XU et al., 2002).

No processo de adsorção é a posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente que determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, assim determina se o processo é físico ou químico (McKAY, 1996).

Alguns métodos convencionais de tratamentos, por exemplo: precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização e filtração, que são utilizados para descontaminação de efluentes com metais tóxicos, geralmente são limitados por serem tecnicamente ou economicamente não viáveis devido ao tempo de detenção caro e longo, tornando-se de difícil aplicação principalmente quando essas técnicas são utilizadas para remover metais dissolvidos em grandes volumes de água, além de produzirem resíduos sólidos

que são mantidos e armazenados, gerando um outro problema grave. (FERREIRA et al., 2007; SOUSA et al., 2007; KANITZ JUNIOR et al., 2009).

A adsorção ainda é um tratamento alternativo sendo muito eficiente para remoção de metais tóxicos, pois durante a adsorção, ocorre o acúmulo de um determinado elemento, ou substância, na interface da superfície sólida e da solução adjacente (COHEN-SHOEL et al., 2002; SOUSA et al., 2007; KANITZ JÚNIOR et al., 2009).

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas de adsorção (VOLESKY, 2004).

### 2.8.2 Cinética de adsorção

A cinética química é o ramo da Química que estuda as velocidades e mecanismos das reações. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. O mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da sequência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos (RUSSELL, 1994).

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

Soares (1998), considera que a cinética de adsorção possui três etapas no processo, que são respectivamente:

- O transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente;
- A difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente e;
- A adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

Segundo o mesmo autor, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, significando que o aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa já depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A cinética de adsorção seria então inicialmente mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente, à medida que ela vai ficando mais lenta, o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte este que

é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente é a etapa determinante da velocidade. Se o adsorvente possuir baixa microporosidade, torna-se inacessível às moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção podem ser utilizados vários modelos cinéticos, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa (ONAL, 2006).

### 2.8.3 Adsorção em fase líquida

Este tipo de adsorção tem sido utilizado visando à remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações, decorrentes de vários processos. Em algumas situações, o objetivo principal dirige-se à remoção de componentes específicos. Porém, em outros casos, quando os componentes não são bem definidos, o objetivo fundamental é baseado na melhoria de algumas propriedades de interesse tais como: cor, paladar, odor e estabilidade do armazenamento (ARAÚJO, 2009).

### 2.8.4 Adsorção em região interfacial

Conforme Butt (2006), adsorção é o acúmulo de uma substância em uma interface, a qual pode ser: gás-sólido; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-sólido; gás-líquido-sólido; líquido-líquido-sólido e líquido-sólido-sólido. Este processo envolve o acúmulo entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato.

Desta forma, o processo de adsorção pode ser entendido como sendo o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, ou seja, a região de contato entre duas fases sendo que pelo menos uma delas seja condensada devido ao fato de não existir interface gás-gás visto que todos os gases são miscíveis em qualquer condição de composição ou temperatura (ARAÚJO, 2009).

Ainda segundo Araújo (2009), é através do desequilíbrio de forças na interface que irá resultar em diversos fenômenos importantes, como por exemplo a adsorção. Desta forma, o componente presente no interior da fase é atraído para a superfície do sólido como uma forma de diminuir o desequilíbrio de forças dos átomos dos sólidos presentes na região interfacial. Em

decorrência das diferenças nas interações entre as moléculas presentes na interface ocorre a resistência ao aumento da área de contato entre as duas fases. Esta resistência é denominada tensão superficial, a qual representa a oposição ao aumento da superfície de contato.

Dependendo da natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser: adsorção física ou química (McKAY, 1996).

Se houver retenção entre a substância a qual está para ser distribuída e a superfície de forma química, por processo de ligação iônica ou covalente, denomina-se adsorção química e o processo para reverter o fenômeno necessita de alta energia. Porém, se a substância permanece na superfície, mas não reage (através de atrações de van der Waals), origina-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de adsorção (ZOLLINGER, 1991; McKAY, 1996).

#### 2.8.5 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, 2010). Na Tabela 2 é demonstrado 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 2 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 2 – Matriz do planejamento de Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) com valores codificados e reais

Ensaio	X <sub>1</sub>	Massa (mg)	X <sub>2</sub>	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

X<sub>1</sub>: codificação para a variável massa; X<sub>2</sub>: codificação para a variável pH.

Cada um dos ensaios ilustrados na Tabela 2 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).

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

sendo:  $Q_{ads}$  a quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g),  $C_0$  corresponde a concentração inicial do íon ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração do íon em solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) 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.

## 2.8.6 Modelos de avaliação da cinética de adsorção

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

### 2.8.6.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda 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).

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

#### 2.8.6.3 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 quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003).

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

no qual,  $A$  e  $B$  são constantes, sendo  $A$  correspondente a velocidade de quimiossorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) e  $B$  indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) (FERNANDES, 2005; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

#### 2.8.6.4 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 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAN et al., 2010).

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

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção

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

### 2.8.7 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

As isotermas são influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (GONÇALVES Jr. et al., 2010). São expressas através de curvas extremamente úteis, mostrando uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecendo informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (MEZZARI, 2002; MORENO-CASTILLHA, 2004 e VOLESKY, 2004).

Volesky (2003), afirma que as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução.

As isotermas podem ser obtidas de diferentes formas, como é ilustrado na Figura 8, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida ( $Q_{eq}$ ), e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS, 2000).

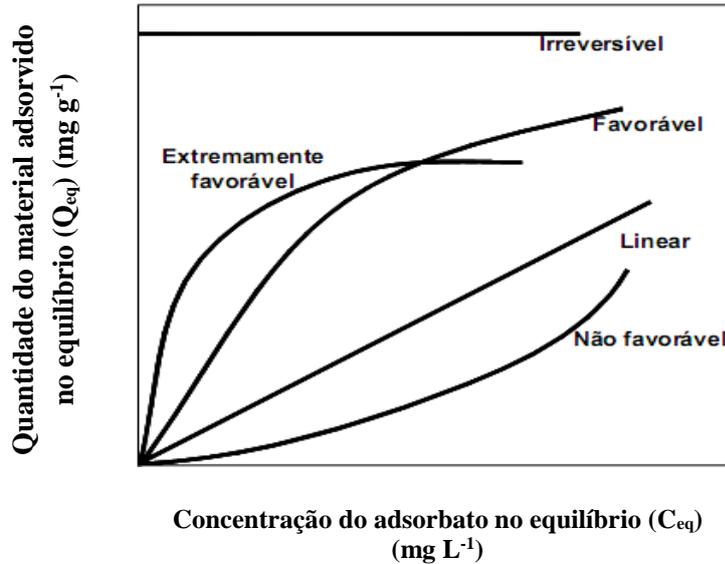


Figura 8 – Isoterma de adsorção e suas diferentes formas.  
Fonte: McCabe et al. (2005).

As do tipo convexas são as que apresentam ser mais favoráveis, pois elas revelam que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

Giles et al. (1960), elaborou uma classificação mais detalhada em que as isotermas são divididas em quatro grupos ou classes (S, L, H e C) possuindo subdivisões em cada. As isotermas do tipo S, ou sigmoideal, apresentam uma curvatura voltada para cima. Elas aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente, tornando-as interações adsorbato-adsorvente mais fraca que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente (GILES et al., 1960).

Para o mesmo autor, as isotermas do tipo L, ou de Langmuir, tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.

O grupo H ou “high affinity”, a parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.

As isotermas representadas por curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso,

caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et al., 1960).

As relações de equilíbrio são apresentadas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Segundo Tarley (2003), os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a bioadsorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir, multicamadas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, brevemente comparados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos de Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich

Isoterma	Vantagens	Desvantagens
Langmuir (1918)	Parâmetros interpretáveis.	Aplicável só para sorção monocamada.
Freundlich (1907)	Aplicável para uma sorção não ideal e em superfícies heterogêneas.	Não estruturada para monocamada.
Dubinin-Radushkevich (1947)	Modelo Empírico utilizado para distinguir adsorção química de adsorção física	Possui propriedades assintóticas insatisfatórias e não prevê a lei de Henry em baixa pressão

Fonte: Volesky (2003), Foo e Hameed (2010).

#### 2.8.7.1 Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. É provavelmente o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas. (PINO, 2005; LIU, 2006 e AMUDA et al., 2007). A Figura 9 ilustra a adsorção de acordo com o modelo teórico de Langmuir.

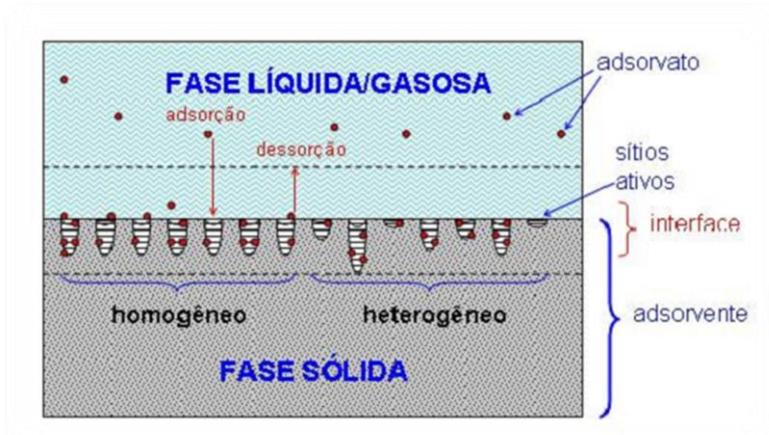


Figura 9 - Representação da adsorção conforme o Modelo de Langmuir.  
Fonte: Quiñones, 2007.

O modelo pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química. Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (AMUDA et al., 2007 e RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

Segundo Ortiz (2000), Langmuir considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície, e homogênea e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (KANITZ, 2007).

O modelo matemático da isoterma de Langmuir ou também chamada de termodinâmica estatística, calcula as constantes de  $q_m$  e  $b$  de Langmuir, onde  $q_m$  está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em massa (mg) do adsorvato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e  $b$  é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorbato relacionada com a energia livre de adsorção.

Assim podemos expressar o modelo de Langmuir pela Equação 6:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (6)$$

na qual:  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_m$  é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente;  $C$  é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $b$  é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro  $b$  indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente.

De acordo com Sodré (2001), este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posi es na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superf ciais sejam ocupados, sendo que adsor o somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio   atingido não ocorrem mais intera es entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio.

Podemos obter uma isoterma de equilíbrio de Langmuir tanto na forma normal quanto em formas linearizadas. Para as isotermas de forma normal utiliza-se a Equa o 6, enquanto as lineariza es podem ser obtidas pelas Equa es 7 e 8 abaixo:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (7)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (8)$$

na qual:  $C_e$  e  $C_{eq}$  representam a concentra o no equilíbrio e  $Q_e$  ou  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir  $K_L$  ou  $b$  e  $C_m$  refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsor o. O parâmetro de Langmuir  $C_m$  está relacionado com a capacidade máxima de adsor o e  $K_L$  ou  $b$  com as forças de intera o adsorvente-adsorvato.

Na Figura 10,   representado um modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir no processo de adsor o.

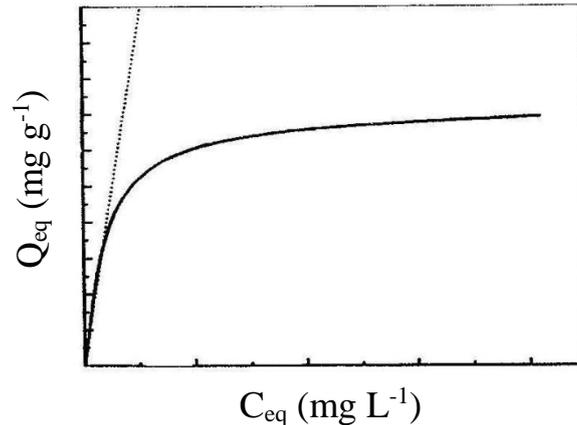


Figura 10 – Isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção.  
Fonte: Zollinger, (1991); Atkins, (1993).

#### 2.8.7.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (MEZZARI, 2002 e KALAVATHY et al., 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsorptivas. Teoricamente é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (TAVARES, 2003).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich (Equação 9), são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “k” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “n” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (9)$$

A linearização da Equação 9 fornece a expressão abaixo (Equação 10):

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (10)$$

na qual:  $C_{eq}$  ou  $C_e$  é concentração no equilíbrio e  $q_{eq}$  ou  $Q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente;  $K_f$  e  $n$  são os dois parâmetros de Freundlich.

Para Ortiz (2000), o modelo de Freundlich é um dos primeiros modelos propostos que equacionam a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e ainda permanece na solução (concentração no equilíbrio).

### 2.8.7.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 11) 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 13) (FAROOQ et al., 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

na qual,  $Q_{eq}$  é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e ' $\varepsilon$ ' é o Potencial de Polanyi (Equação 12).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (12)$$

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 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) (NJOKU et al., 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (13)$$

### 2.8.8 Dessorção

O processo de dessorção (Equação 14) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado mediante 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,  $C_{eq(des)}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{eq(ads)}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) referem-se as concentrações de Cd, Pb e Cr dessorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

### 2.8.9 Termodinâmica

Para a realização de um processo que seja eficaz e aproveite o máximo da capacidade do adsorvente é necessário que estudos relacionados à temperatura de biossorção sejam realizados, sendo que normalmente esta se encontra em um intervalo entre 10 e 70 °C (COSSICH, 2000).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção de forma que, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) está relacionada à espontaneidade do processo, e as reações são consideradas espontâneas em sistemas nos quais houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e, portanto o valor de  $\Delta G$  é negativo. Quando o  $\Delta G > 0$ , houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas e quando  $\Delta G = 0$  a quantidade de produtos formados é igual à de reagentes (MONTEIRO, 2009).

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia ( $\Delta S$ ) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU e ISOGLU, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 15 e 16 (SARI et al., 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (16)$$

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

## 2.9 Adsorventes

Os adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando se observaram gases sendo adsorvidos em carbono ativado (ORTIZ, 2000) e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial. A finalidade para uso industrial de adsorventes geralmente é para separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicações em procedimentos de pré-concentração.

De acordo com Nóbrega (2001), os adsorventes comerciais devem apresentar uma série de características favoráveis quanto a eficiência de adsorção, seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, perda de carga, custo de obtenção e processamento, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando muitas áreas de adsorção.

Diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção dos resíduos metálicos gerados, sejam eles orgânicos (carvão ativado, biomassas, etc) ou inorgânicos (zeólitas, argilas, etc), sendo estes naturais ou sintéticos (AKLIL et al., 2004).

Adsorção utilizando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de íons metálicos, porém o alto custo do carvão ativado restringe o seu uso em países em desenvolvimento, com pequenas fábricas, muitas vezes incapazes de suportar os métodos caros de tratamento de águas residuais (HSU, 2009). Desta forma as alternativas mais econômicas e eficazes para a remoção de metais pesados devem ser priorizadas, a fim de reduzir os custos operacionais, preços dos produtos, melhorar a competitividade e beneficiar o meio ambiente.

Materiais alternativos tais como subprodutos e 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).

Esses materiais possuem propriedades que retém íons de soluções aquosas, sendo considerados ótimos promissores na remoção de metais provenientes de efluentes industriais.

Em geral, para um adsorvente poder ser considerado como "de baixo custo", requer que seja abundante na natureza, ou é um subproduto ou um desperdício de uma indústria, e que necessite de pouco processo para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo. Geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (MOHAN e PITTMAN Jr., 2007).

O termo "biossorção" é utilizado para denominar e descrever as características destes materiais que podem promover a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (PAGNANELLI et al., 2001).

A procura por novos adsorventes está sendo focada nos biomateriais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Diferentes tipos de biomassa, como subprodutos agrícolas e madeiras, algas, bactérias fungos entre outros, também têm a capacidade de reter íons metálicos através de adsorção, levando vantagem sobre as resinas comerciais, por serem viáveis no ponto de vista técnico/econômico (PAGNANELLI et al., 2001; VAUGHAN et al., 2001).

Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram divididos entre as seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes celulósicos e húmicos (ARAÚJO, 2009). Segundo o mesmo autor, os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como, resíduos vegetais, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina.

A lignina possui a capacidade de remover íons de metais (DOBROVOL'SKII, 2006). Coprodutos agrícolas possuem lignina e celulose como principais constituintes, sendo que os grupos funcionais presentes nestas macromoléculas possuem a habilidade de adsorver íons metálicos através de troca iônica ou complexação (PAGNANELLI et al., 2001).

Além de um acompanhamento da qualidade das águas, faz se necessário a busca de meios sustentáveis para a remediação desses compartimentos ambientais contaminados. Existem muitas alternativas que possibilitam a recuperação dos recursos naturais e uma opção para a remoção de contaminantes é o processo de adsorção especialmente quando se usam adsorventes naturais, tais como os co-produtos agroindustriais.

Vários resíduos marinhos e agroindustriais, dentre eles a casca de crustáceos como fonte de quitina e quitosana (GONGALVES Jr. et al., 2010); bagaço de cana (DRAGUNSKI, et al.,

2010); resíduos de café (ORHAN; BUYUKGUNGOR, 1993); casca de amendoim (JOHNSON et al., 2002; HASHEM et al., 2006); casca de coco (BABARINDE, 2002); sabugo de milho (VAUGHAN et al., 2001); caule de girassol (HASHEM et al., 2006); folhas de milho (AHALYA et al., 2003); cascas de laranja e banana (VAUGHAN et al., 2001), dentre outros tais como lã, azeite, agulhas de pinho, cascas de amêndoas, folhas de cactos, carvão (HASHEM et al., 2006), estão sendo investigados como adsorventes naturais alternativos. Estes co-produtos podem ser uma excelente alternativa na utilização como adsorvente, já que tem baixo custo e são facilmente disponíveis.

## 2.10 Modificação química de adsorventes

Atualmente diversas pesquisas relatam a realização de modificações químicas em adsorventes naturais, muitos de origem vegetal, visando aumento do potencial sortivo do adsorvente em questão, por meio da formação de novos grupos funcionais na superfície do adsorvente (PEÑA-RODRÍGUEZ et al., 2010). Materiais vegetais, compostos por celulose possuem um suporte sólido muito atraente podendo sua superfície ser modificada facilmente por processos químicos de baixo custo (de CASTRO et al., 2004).

As modificações químicas consistem em realizar pré-tratamentos no material adsorvente utilizando agentes modificantes, que podem ser soluções alcalinas (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio), soluções de ácidas (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido cítrico), compostos orgânicos (formaldeído, metanol) e agente oxidante (peróxido de hidrogênio) entre outros, para aumentar a eficiência de remoção de contaminantes de soluções aquosas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Diversos trabalhos relatam 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 NaHCO<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na remoção de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) (SHUKLA e PAI, 2005), cascas de trigo tratadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na remoção de Cu(II) (OZER et al., 2004), cascas de banana modificadas com HNO<sub>3</sub> na remoção de Cu(II) (LOW et al., 1995), cinzas de bagaço modificadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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), torta de crambe modificada com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH (SCHWANTES et al., 2015), casca de mandioca modificada com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH (SCHWANTES et al., 2016) entre outros.

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.

Boas et al. (2012) ao utilizar o endocarpo e mesocarpo de macadâmia *in natura* e modificada quimicamente com ácido cítrico e NaOH na remoção de Cu, verificou que os adsorventes pré tratados com NaOH, apresentaram melhores resultados na remoção de Cu. Segundo aos mesmos autores, tal fato é decorrente da disponibilidade de novos grupamentos químicos capazes de interagir com íons metálicos.

Em contrapartida, quando utilizamos tratamentos ácidos a biomassa vegetal, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou nítrico, hidróxido de sódio, todos em sua forma diluída, a hidrólise da celulose é acelerada, ocasionando em maior capacidade de adsorção dos adsorventes resultantes (BOAS et al., 2012; INGOLE e PATIL, 2013).

Cabe ainda salientar que a bibliografia ainda é escassa de estudos que relatem o uso de resíduos agroindustriais das espécies vegetais como castanha de caju, caroço de açaí e castanha do Brasil como adsorventes modificados.

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR M. R. M. P.; NOVAES A. C. GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6, p.1145-1154. 2002.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal Chemistry and Environment**, v. 7, n. 5, p.71-79. 2003.
- 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.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n. 9, p. 3031-3044. 2005.
- ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; MION, R. L.; VILIOTTI, C. A.; GAMERO, C. A. Proposta conceitual de colhedoras autopropelidas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para a região Amazônica. **Revista Ciência Agrônômica**, v.43, n.2, p.382-389. 2012.
- ALVES, J. C.; SOUZA, A. P.; PÔRTO, M. L.; ARRUDA, J. A.; TOMPSON Jr., U. A.; SILVA, G. B.; ARAÚJO, R. C.; SANTOS, D. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. **Revista Brasileira de Ciência da Solo** v. 32, n.3, p.1329-1336. 2008.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**. v. 36, n. 2, p.174-18. 2007.
- ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e préconcentração de Ag(I) utilizando *Moringa oleifera* Lam.** Uberlândia, 2009. 186p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia. 2009.
- ARAÚJO, L. P.; BERTAGNOLLI, C., SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. G.; BARROS, M. A. S. D. Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial Concentration **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 35, n. 2, p. 325-332. 2013
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.1, p.17-27. 2002
- 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.
- ASSUNÇÃO, R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v.16, n.6, p.647-657. 2003.

ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 5. ed. Oxford Press, 1993.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **The Priority List of Hazardous Substances**. <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html> (accessed 15 June 2013).

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile of chromium**. Atlanta, 2005. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>. Acesso em 15 mai. 2012.

AVILA-CAMPOS, M. J. **Metais pesados e seus efeitos**. Disponível em: <[http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais\\_pesados\\_e\\_seus\\_efeitos.htm](http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm)> Acesso em: 24 de julho 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002

BARBARIDE, N. A. A. Adsorption of zinc (II) and cadmium (II) by coconut husk and goat hair. **Journal Pure Applied Science**, v.5, n.1, p.81-85, 2002.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

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

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.

GAMA, M. M. B.; RIBEIRO, G. D.; FERNANDES, C. F.; MEDEIROS, I. M. **Açaí (*Euterpe* spp.): características, formação de mudas e plantio para a produção de frutos**. Porto Velho: Embrapa Rondônia. Circular técnica, n.80. 2005. 6p.

BERTON, R. S. **Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados**. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A., ed. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.259-268.

BI, X.; FENG, X.; YANG, Y.; QIU, G. LI, G.; LI, F.; LIU, T.; FU, Z.; JIN, Z. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China. **Environment International**, v. 32, n.7, p.883-890, 2006.

BISCARO, P. A.; MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; CALDORIN, R. Pré-concentração de cádmio com *Saccharomyces cerevisiae* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v.30, n.2, p.323-326, 2007.

BONELLI, P. R.; ROCCA DELLA, P. A.; CERELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v. 76, n. 1, p. 15-22. 2001.

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

BRASIL - **Decreto nº 5.975**, DE 30 DE NOVEMBRO DE 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p

BRASIL. **Decreto nº 24.643**, Brasília, DF, 1934, 29p. Disponível: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/d24643.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d24643.htm) (acessado em 03 de agosto de 2013).

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1.469**, Brasília, DF, 2000, 39p

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

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, Brasília, DF, 2004. 28 p.

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

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

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

BRASIL. **Resolução**. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial, 30 dez. 2009. p.81-84.

BUASRI, A.; CHAIYUT, N.; TAPANG, K.; JAROENSIN, S.; PANPHROM, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using water Hyacinth as a low cost biosorbent. **Civil and Environmental Research**. v. 2, n. 2, p.17-24. 2012.

BUSTAMANTE, M. M. C. **Biomonitoring of heavy metals using plants growing at former mining sites**. Trier, 1993. Tese (Doctor de der Naturwissenschaften) – Universität Trier. 1993.

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

CASTILHOS, D. D.; GUANDAGNIN, C. A.; SILVA, M. D.; LEITZKE, V. W.; FERREIRA, L. H.; NUNES, M. C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 07, n. 2, p. 121-124. 2001.

CASTRO, D. P. C. C.; DIAS, C. G. B. T.; FARIA, J. A. F. Production and evaluation of recycled polymers from açai fibers. **Materials Research**, v.13, n.2, p.159-163, 2010.

CETESB – Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo – **Relatório de Qualidade das águas superficiais do Estado de São Paulo**: Série Relatórios. São Paulo, SP, 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas> (acessado em 15 de agosto de 2013).

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos**: Cursos e Treinamentos. São Paulo. v. 1, 2005. p. 312.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade de água interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1995. 286 p.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p.945-953, mai. 2012.

COHEN-SHOEL, N; ILZYCER, D.; GILATH, I.; TEL-OR, E. The involvement of pectin in  $Sr^{2+}$  biosorption by *Azolla*. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 135, n. 1, p.195-205. 2002.

CONAB. **Castanha de caju**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/detalhe.php?c=30399&t=2#this> (2013).

CONAB. **Castanha de caju**. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_02\\_17\\_10\\_54\\_07\\_castanha\\_de\\_caju\\_-\\_janeiro\\_2016.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_17_10_54_07_castanha_de_caju_-_janeiro_2016.pdf) (2016).

CONAB. **Cultura do açaí**. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_05\\_09\\_11\\_55\\_19\\_conjuntura\\_de\\_a\\_cai\\_abr\\_-16-1.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_05_09_11_55_19_conjuntura_de_a_cai_abr_-16-1.pdf) (2016).

CORRÊA, S.; SILVEIRA, D.; SANTOS, C.; LINDEMANN, C.; REETZ, E. R.; BELNG, R. R.. **Anuário brasileiro da fruticultura**. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2008. 136p.

COSLOVSKY, S. V. **Determinantes de sucesso na indústria da castanha – como a Bolívia desenvolveu uma indústria competitiva enquanto o Brasil ficou para trás**. Ebape, 2005. 21p.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Natal, 2002. 102p. Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.

DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v.100, p.211–219, 2009.

DASCÂNIO, D.; VALLE, T. G. M. Avaliação das práticas educativas dos pais de crianças com baixa e alta plumbemia. **Pesquisas e Práticas Psicossociais**, v.2, n.1, p.198-208, 2007.

DOBROVOL'SKII, V. V. Humic acids and water migration of heavy metals. **Eurasian Soil Science**, v.39, p.1183- 1189, 2006.

DONADIO, L. C.; MÔRO, F. V.; SERVIDONE, A. A.; **Frutas nativas**. São Paulo: Novos Talentos, 2002.

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

DRAGUNSKI, D. C., SOUZA, J. V. T. M., TARLEY, C. R. T., CAETANO, J. Copper Ions Adsorption from Aqueous Medium Using the Biosorbent Sugarcane Bagasse In Natura and Chemically Modified. **Water, Air and Soil Pollution**, 2010.

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

EMBRAPA TONINI, H. **Castanheira-do-brasil: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação**. Boa Vista: Roraima, 2007. 3 p.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statitics** (FAOSTATS) 2013. <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx> (acessado em 15 de agosto de 2013).

**FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations**. <http://faostat3.fao.org/home/index.html#DOWNLOAD>. Acesso em Novembro de 2013.

FARIAS NETO, J. T.; OLIVEIRA, M. S. P.; RESENDE, M. D. V. R.; RODRIGUES, J. C. Parâmetros genéticos e ganhos com a seleção de progênies de *Euterge oleracea* na fase juvenil. **Cerne**, v. 18, n. 3, p.515-521. 2012.

FARIAS NETO, J. T., RESENDE, M. D. V.; OLIVEIRA, M. S. P. Seleção simultânea em progênies de açaizeiro irrigado para a produção e peso do fruto. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n.2, p. 532-539, 2011.

FARINAS, C. S.; SANTOS, R. R. M.; BERTUCCI NETO, V. PESSOA, J. D. C. **Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n.30, 2009. 15 p.

FAROOQ, U.; KHAN, A. M.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A.; Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticumaestivum*) 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. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas**. Florianópolis, 1994. 153p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1994.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, J. M., SILVA, F. L. H., ALSINA, O. L. S., OLIVEIRA, L. S. C., CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. Equilibrium and kinetic study of Pb<sup>2+</sup> biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v.30, p.1188-1193. 2007.

FRANÇA, F. M. C.; BEZERRA, F. F.; MIRANDA, E. Q.; SOUSA NETO, J. M. **Agronegócio do caju no Ceará: cenário atual e propostas inovadoras**. Fortaleza: Federação das Indústrias do Estado do Ceará, Instituto de Desenvolvimento Industrial do Ceará, 2008.

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

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

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

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; FÁVERE, V., T.; GOMES, G. D. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GONÇALVES Jr., A. C.; 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.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013a.

GORDON, A; CRUZ, A. P. G.; CABRAL, L. M. C.; FREITAS, S. C.; TAXI, C. M. A. D.; DONANGELO, C. M.; MATTIETTO, R. A.; FRIEDRICH, M.; MATTA, V. M.; MARX, F. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of Açaí fruits (*Euterpe oleraceae* Mart.) during ripening. **Food Chemistry**, v. 133, p.256-263, 2012.

GOYER, R., CLARKSON, T. M. **Toxic effects of metals**. In: KLAASSEN, C. D., ed. Casarett & Doull's toxicology. New York: McGraw-Hill, 2001, p.811-868

GUANZIROLI, C. E.; SOUZA FILHO, H. M.; VALENTE JUNIOR, A. S. **Estudo da cadeia produtiva do caju**: Estudo das relações de mercado. Banco do Nordeste do Brasil. – Fortaleza: Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura: Banco do Nordeste do Brasil, 2009.152 p.

GUIMARÃES, M. A.; SANTANA, T. A. de; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L.; LOUREIRON, M. E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas**, Chapadinha, v.1, n. 3, p.56, 2008.

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

HANSHEM, A.; ABOU-OKEIL, A.; EL-SHAFIE, A.; EL-SAKHAWY, M. Grafting of high  $\alpha$ -cellulose pulp extracted from sunflower stalks for removal of Hg (II) from aqueous solution. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.45, p.135-141, 2006.

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.

HOMMA, A. K. O. Cemitério das Castanheiras. **Ciência Hoje**. v. 34, n. 202, 2004.

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

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Produção da pecuária municipal 2012. Disponível em: <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>. Acesso em 04 de janeiro de 2014.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e Silvicultura**,v.25, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2010/pevs2010.pdf>. Acesso em: 26 set. 2015.

INÁCIO, M. R. C.; LIMA, K. M.; LOPES, V. G.; PESSOA, J. D.; DE ALMEIDA TEIXEIRA, G. H. Total anthocyanin content determination in intact açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) fruit using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1160-1164, 2013.

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.

IRIAS, L. J. M.; GLEBER, L., PALHARES, J. C. P.; ROSA, M. F.; RODRIGUES, G. S. Avaliação de impacto ambiental de inovação tecnológica agropecuária – aplicação do sistema Ambitec. **Agricultura em São Paulo**, São Paulo, v. 51, n. 1, p. 23-39, jun. 2004.

ISLAM E.; YANG, X.; HE, Z.; MAHMOOD, Q. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. **Journal of Zhejiang University**, v. 8, n. 1, p.1-13, 2007.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater. **Waste Management**, v. 22, p. 471-480, 2002.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3.ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitárias - ABES, 1993 - 681p.

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

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

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p.354-362. 2005

KANG, J.; THAKALI, K. M.; XIE, C.; KONDO, M.; TONG, Y.; OU, BOXIN, JENSEN, G.; MEDINA, M. B.; SCHAUSS, A. G.; WU, X. Bioactivities of açai (*Euterpe precatoria* Mart.) fruit pulp, superior antioxidant and anti-inflammatory properties to *Euterpe oleracea* Mart. **Food Chemistry**, v,133, p. 671-677, 2012.

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

KANITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar usando anidrido do EDTA. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa.** Ouro Preto, 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto.

KIHEL, E. J. Utilização do composto de resíduos sólidos urbanos. In: ENCONTRO NACIONAL DE RECICLAGEM, AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE.Campinas, 1995. **Anais** Campinas: CATI, p.16-35, 1995.

KOIZIMI, S. M. L. **Sistema integrado de análise e distribuição de resultados aplicados à bebida de açai.** São Carlos, 2011. 108 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos.

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

LACERDA, J. A. A; MACEDO, L. M. F. C.; ROSSI, W. C.; GOMES, A. C. O. B.; SANTOS, L. C. S. **Avaliação da Qualidade das Águas.** Centro de Recursos Hídricos, Governo da Bahia, 2000. 22p. (Relatório Técnico).

LAHARI, S. B.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. Biosorption of copper from aqueous solution by *Chaetomorpha antennina* algae biomass. **Iran Journal Environmental Health Science and Engineering**. v. 8, p.353-362. 2011.

LEITÃO, N. C. M. C. S.; PRADO, G. H. C.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A.; PEREIRA, C. G. *Anacardium occidentale* L. leaves extraction via SFE: Global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p.114-123. 2013.

LEITE, L. A. S. **A Agroindústria do Caju no Brasil: Políticas públicas e transformações econômicas.** Fortaleza: EMBRAPA/ CNPAT, 1994. 195p.

LIMA A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C; PIMENTEL, F. A. Using activated carbon to remove copper from sugar cane spirit. **Química Nova**, n. 29, v. 2, p.247-250, 2006.

LIU, Y., Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical, Eng. Aspects**, v. 74, p.34-36, 2006.

- LOPES, D. Plantas nativas do cerrado uma alternative para fitorremediação. **Revista Estudos**, Goiânia, v. 37, n. 3/4, p. 419-437, mar./abr.
- LORENZI, H. **Árvores brasileiras**. v.1, 4. ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2000. 384 p.
- LOUREIRO, A. A.; SILVA, M. F. da; ALENCAR, J. da C. **Essências madeireiras da Amazônia**. INPA, 1979, 103 p.
- MACHADO, R. M. D.; HANEDA, R. N.; TREVISAN, B. P.; FONTES, S. R. Effect of enzymatic treatment on the cross-flow microfiltration of açai pulp: Analysis of the fouling and recovery of phytochemicals. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p.442-452, 2012.
- MADHAVA RAO, M.; RAMESH, A.; PURNA CHANDRA RAO, G.; SESHIAIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, p.123-129, 2006.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. Produquímica, São Paulo, 1994.
- MARAGON, M.; PRESZNHUK, R.; SORDI, R. F.; AGUDELO, L. P. P. Indicadores de sustentabilidade como instrumento para avaliação de comunidades em crise: aplicação à comunidade de serra negra. **Revista de Educação e Tecnologia**, 2005. 23 p.
- MARTINS, A. M.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. P. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açai (*Euterpe oleracea*M.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.31, n.4, p.1150-1157, 2009.
- MAZZETO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.732-741, 2009.
- McDOWELL, L. R. CONRAD, J. H.; HEMBRY, F.G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 2 ed. Gainesville: University of Florida, 1993.
- McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Flórida: CRC Press. inc. 1996. 186 p.
- MENGEL, K.; KIRBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4 ed. Berna: Internacional Potash Institute, 1987. 687p.
- MENHEGEL, A. P.; GONÇALVES, Jr. A. C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D. C.; LINDINO, C. A.; STREY, L. Biosorption of cadmium from ater usinf moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air & Soil Pollution**. v. 224, p. 1383-1396, 2013.
- MESQUITA, A. L. M.; OLIVEIRA, V. H.; SOBRINHO, R. B.; ELOI, W. M.; INNECCO, R.; MATOS, S. H. Controle da traça-da-Castanha com produtos à base de Óleos essenciais e hidrolatos. **Comunicado Técnico 135** (on-line), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 1679-6535, Janeiro, 2008, Fortaleza, CE.

- MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2002. 117p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.
- MOHAN, D. PITTMAN Jr., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007
- MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 86 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- MOREIRA, R. C.; LIMA, J. S.; SILVA, G. C.; CARDOSO, J. E. Resistance to gummosis in wild cashew genotypes in northern Brazil. **Crop Protection**, v.52, n10, p.10-13, out, 2013.
- MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p.83, 2004.
- MORI, S. A.; PRANCE G. T. Taxonomy, Ecology, and Economic Botany of the Brazil nut (*Bertholletia excelsa* Humb. and Bonpl.: *Lecythidaceae*). **Society for Economic Botany** v.8, p.130-50, 1990.
- MOURA, R. S.; FERREIRA, T. S.; LOPES, A. A.; PIRES, K. M.; NESI, R. T.; RESENDE, A. C.; SOUZA, P. J.; SILVA, A. J.; BORGES, R. M.; PORTO, L. C.; VALENCA, S. S. Effects of *Euterpe oleracea* Mart. (AÇAÍ) extract in acute lung inflammation induced by cigarette smoke in the mouse. **Phytomedicine**, v. 19, p.262-269, 2012.
- MULABAGAL, V.; CALDERÓN, A. I. Liquid chromatography/mass spectrometry based fingerprinting analysis and mass profiling of *Euterpe oleracea* (açai) dietary supplement raw materials. **Food Chemistry**, v.134, p.1156-1164, 2012.
- 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, v.1, p. 367-372.
- NAS/IOM - National Academy of Sciences - Institute of Medicine. **Dietary references intake for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc**. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, Washington, DC. 2003.
- NASCIMENTO, R. J. S.; COURI, S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açai extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.30, n.2, p.498-502, 2008.

NASCIMENTO, W. M. O.; CICERO, S. M.; NOVEMBRE, A. D. L. C. Conservação de sementes de açai (*Euterpe oleracea* M.). **Revista Brasileira de Sementes**, v.32, n.1, p.24-33, 2010.

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.

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

NYBG- The New York Botanical Garden. **The Brazil nut Industry- Past, present and the future**. Disponível em: <<http://www.nybg.org/bsci/braznut/>>. Acesso em: 19 ago. 2013.

OLGUN, A.; ATAR, N. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 18, 1751–1757, 2012.

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

OLIVEIRA, M. S. P. et al. **Cultivo do açaizeiro para produção de frutos**. Pará: Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, n. 26, 2002. 18p.

OLIVEIRA, V. H. de. Cashew crop. **Revista Brasileira Fruticultura**. vol.30, n.1, p. 0- 0, 2008.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.1719-1729, 2006.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Science Technology**, v.28, p.247, 1993

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. São Paulo, 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo. 2000.

ÖZACAR, M. SENGIL, I. A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p.32-42, set. 2008.

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

PACHECO-PALENCIA, L. A.; DUNCAN, C. E.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial acai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1199-1205, 2009.

PAGNANELLI, F. TRIFONI, M. BEOLCHINI, F. ESPOSITO, A. TORO, L. VEGLIÒ F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. **Process Biochemistry**, v.37, n.2, p.115-124. 2001.

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.

PENNACCHIO, H. L. **Castanha-do-Brasil – Proposta de preço mínimo safra 2006/2007**. Editora Mapinguari. Brasília: 2006. p. 08 -10.

PEREIRA, M. C. T.; CORREA, H. C. T.; NIETSCH, S.; MOTA, W. F.; MARQUES, S. V. Caracterização físico-química de pedúnculos e castanhas de clones de cajueiro-anão precoce nas condições do norte de Minas Gerais. **Bragantia**, São Paulo, v.64, n.2, p.169-175, 2005

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos hídricos**. IPF-UFRGS, v. 1, n. 1. p.20-36, 2004.

PINHO, L. X. PINHO; AFONSO, M. R. A.; CARIOCA, J. O. B.; COSTA, J. M. C., RAMOS, A. M. The use of cashew apple residue as source of fiber in low fat hamburgers. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n.4, p. 941-945. 2011.

PINO, G. A. H.; **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. Rio de Janeiro, 2005. 166p. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2005.

PINTO, A.; AMARAL, P.; GAIA, C.; OLIVEIRA, W. **Boas práticas para manejo florestal e agroindustrial de produtos florestais não madeireiros: açaí, andiroba, babaçu, castanha-do-brasil, copaíba e unha-de-gato**. Belém: Imazon; Manaus: Sebrae – AM, 2010, 194 p.

PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, S. F. M. MACEDO, G. R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n.4, p.1342-1365, 2010.

PUIGDOMENECH, I. (2004). **Medusa Chemical Equilibrium Software**. Downloaded at <<http://www.inorg.kth.se/medusa>>. Acesso 05 de dezembro de 2012.

QUITÉRIO, S. L.; MOREIRA, F. R.; SILVA, C. R. S.; ARBILLA, G.; ARAÚJO, U. C.; MATTOS, R. C. O. Avaliação da poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.22, n.9, 2006.

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

RAMOS, J. E. T.; DUARTE, T. C.; RODRIGUES, A. K. O.; SILVA Jr, I. J.; CAVALCANTE Jr. C. L.; AZEVEDO, D. C. S. On the production of glucose and fructose syrups from cashew apple juice derivatives. **Journal of Food Engineering**, v. 102, n. ,p.355-360. 2011.

ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação**. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.

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.25-40, 2013b.

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.227-233, 2013a.

RUSSEL, J. B.; **Química Geral** 2ª ed. São Paulo: Makron Books., 1994, Vols. 2.

SALGADO, P. E. T. **Em Fundamentos de toxicologia**. 2ª ed., São Paulo: Atheneu, 2003. 474p.

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.

SCHÄFER, S. G., DAWES, R. L. F., ELSENHANS, B., FORTHS, W., SCHOMANN, K. **Metals**. Ed. Toxicology. San Diego: Academic Press, 1999. 804p

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR, Imazon, 2005. 300p.

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.

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

SIMÕES, A. V. **Impactos de tecnologias alternativas e do manejo da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*, Humb. & Bonpl., 1808) no controle da contaminação por aflatoxinas em sua cadeia produtiva**. Dissertação (mestrado em Ciências Agrárias). Manaus/AM. Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Amazonas, 2004, 62p.

SOARES, D. J.; CAVALCANTE, C. E. B.; CARDOSO, T. G.; FIGUEIREDO, E. A. T.; MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; FIGUEIREDO, R. W. Study of the stability of cashew nuts obtained from conventional and organic cultivation. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 5, p. 1855-1868, set./out. 2012.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Florianópolis, 1998. 84p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1998.

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

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. The use of Green coconut shells as adsorbents in the toxic metals. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1153-1157, 2007.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

SOUZA, M. L. **Processamento de cereais matinais extrusados de castanha-do-Brasil com mandioca**. Tese. (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Campinas/SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2003, 191p.

STREY, L.; GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D. C. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 433-436.

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

SUNDERMAN, F.W.. **Carcinogenic effects of metals**. Oxford: Fed. Proc. v.37, 1978. p.40-46.

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

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

TAVARES, C.R.G; VEIT, M.T.; COSSICH, E.S.; COSTA, S.M.G; GONZALES, A.M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. In: IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA, 4., 2003, **Anais**, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, 2003.

TEIXEIRA, F. H. **Estudo comparativo para metais em ambiente aquático (Bacia Hidrográfica do Rio Guandu - RJ)**. Rio de Janeiro, 1998. 120p. Tese (Mestrado), Fundação Oswaldo Cruz. 1998.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R. S.; Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. **Caatinga**, v.21, n.3, p.16-21, 2008.

TONG, S.; von SCHIRNDING, Y. E.; PRAPAMONTOL, T. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. **Bulletin of the World Health Organization**, Switzerland, v. 78, n. 9, p. 1068-1077, 2000.

TSENG, 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.

VAUGHAN, T., SEO C. W., MARSHALL W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**. v.78: p.133-139, 2001.

VIÉGAS, I. J. M.; FRAZÃO, D. A. C.; THOMAZ, M. A. A.; CONCEIÇÃO, H. E. O.; PINHEIRO, E. Limitações nutricionais para o cultivo de açaizeiro em Latossolo Amarelo textura média, Estado do Pará. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 2, p.382-384. 2004.

VIUTIK, G. A.; MALKOWSKI, B. L.; WIECHETECK, G. K. Eficiência dos processos de clarificação de água aplicados no sistema de tratamento de Ponta Grosso (PR). **Revista de Engenharia e Tecnologia**. v. 2, n. 3, dez/2010.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v.71, p.179-190, 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, 2004, 326p.

WANG, S; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. v. 156, n. , p.11-24. 2010.

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

WHO - World Health Organization. Arsenic. **Trace elements in human health and nutrition**. Geneva. 1996b, cap. 17, p.217-220.

WHO - World Health Organization. Manganese. (1996a). **Trace elements in human health and nutrition**. Geneva. 1996a, cap. 10, p.163-167.

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.

XIE, C.; KANG, J. BURRIS, R.; FERGUSON, M. E.; SCHAUSS, A. G.; NAGARAJAN, S.; WU, X. Açai juice attenuates atherosclerosis in ApoE deficient mice through antioxidant and anti-inflammatory activities. **Atherosclerosis**, v.216, p.327-333, 2011.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n.3, p.275-287, 2002.

YANG, 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.

YASUDA, H.; YOSHIDA, K.; YASUDA, Y.; TSUTSUI, T. Infantile zinc deficiency: Association with autism spectrum disorders. **Scientific Reports**, v. 129, n. 1, p.1-5. 2011.

YRUELA I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p.145-156, 2005.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 ed. New York: VCH Publishers, 1991, 423p.

## CAPÍTULO II – ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS UTILIZANDO RESÍDUOS DA CASTANHA DE CAJU (*Anacardium occidentale* L.) MODIFICADA QUIMICAMENTE

### RESUMO

A castanha de caju é uma das principais culturas produzidas no nordeste brasileiro, entretanto, no beneficiamento do seu fruto, são geradas grandes quantidades de resíduos com potencial para remediação de águas contaminadas com metais tóxicos. Desta maneira, o objetivo deste estudo foi avaliar o uso da castanha de caju – CC – (*Anacardium occidentale*) após modificações químicas com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$  na remoção dos íons metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  de meio aquoso. Para tanto, o adsorvente foi caracterizado quanto a quantificação de elementos químicos, estrutural, por espectroscopia de infravermelho (IR), morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE), tamanho e volume de poros por (BET). Após, foram realizados testes para determinar as condições ótimas (pH, massa de adsorvente) de adsorção por meio de análise multivariável com Delimitação Central Composto Rotacional (DCCR). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). O efeito da concentração inicial, temperatura do processo e dessorção também foram realizados. De acordo com a MEV foi observado que a CC apresentou estrutura irregular, espongiosa e heterogênea, e pelo IR pode se confirmar a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem aos adsorventes, características favoráveis à adsorção. O  $pH_{PCZ}$  das adsorventes é 4,35, 2,50 e 6,92 respectivamente para CC  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ . As condições ótimas de adsorção dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  foram: pH: 5,0; massa do adsorvente:  $4\text{ g L}^{-1}$  e tempo de equilíbrio de 40 min. Os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimissorção para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  no processo. A maior eficiência de remoção foi obtida nas concentrações iniciais, principalmente para os adsorventes CC  $H_2O_2$ , CC  $H_2SO_4$  e CC  $NaOH$  e com altas taxas de dessorção para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e baixa dessorção para  $Cr^{3+}$  devido a ocorrência de quimissorção. A maioria dos materiais se ajustaram para o modelo de Langmuir e outros para modelo de Freundlich sugerindo a ocorrência de adsorção tanto em mono e multicamadas respectivamente, porém, prevalecendo a adsorção em monocamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou que o processo foi espontâneo, exceto para o  $Cr^{3+}$  CC  $NaOH$ . A CC possui potencial para aumentar a sua eficiência de remoção de Cd, Pb e Cr, ao ser modificada quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ .

**Palavras-chave:** Biosorventes, biosorção, isotermas, metais, remediação.

## ABSTRACT

Cashew nuts are one of the main crops produced in the Brazilian Northeast, however, in the processing of their fruit, large amounts of waste are generated with potential for remediation of water contaminated with toxic metals. In this way, the aim of this study was to evaluate the use of cashew nut shell - CN - (*Anacardium occidentale*) after chemical modification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH in the removal of metal ions Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> aqueous medium. Therefore, the adsorbent was characterized as the presence of total, elements, structure, infrared spectroscopy (IR), morphological, by scanning electron microscopy (SEM), and point of zero charge (pH<sub>PCZ</sub>), mass loss by thermogravimetry (TG) and specific surface area (SSA), size and pore volume (BET). After that, tests were conducted to determine the optimal conditions (pH, mass of adsorbent) adsorption by means of multivariate analysis with Central Composite Rotational Design (CCRD). The adsorption kinetics was evaluated by the pseudo-first, pseudo-second, Elovich and intraparticle diffusion mathematical models, and sorption isotherms were linearized mathematical models according to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The effect of initial concentration, temperature in the process, desorption were also performed. By SEM it was observed that the CN had irregular, spongy and heterogeneous structure, and the IR may be the presence of hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, both analyzes giving the adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH<sub>PCZ</sub> of the adsorbent is 4,35, 2,50 e 6,92 respectively for CN H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH. The optimum adsorption conditions of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> were: pH: 5.0; mass of adsorbent: 4 g L<sup>-1</sup> and 40 min equilibration time. The models pseudo-second order and D-R suggested the predominance of chemisorption in the process for Cd<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>. The highest removal efficiency was obtained in the initial concentrations, especially for adsorbing CN H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and CN NaOH with high rates of desorption to Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> and low desorption to Cr<sup>3+</sup>. Most of the materials adjustment of the Langmuir and the others suggested to Freundlich adsorption suggested the occurrence of both, mono or multilayers adsorption, but prevailing the adsorption monolayer. The thermodynamic study showed that the process was spontaneous, except for Cr<sup>3+</sup> CN NaOH. CN has the potential to increase the removal efficiency of Cd Pb and Cr, when chemically modified with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH.

**Keywords:** Bioadsorbents, biosorption, isothermas, metals, remediation

## 1 INTRODUÇÃO

Diariamente são liberados no ambiente metais tóxicos, sejam na forma rejeitos de mineração, fertilizantes e pesticidas ou por meio de afluentes domésticos e industriais, além de atividades de curtimento do couro, preservação de madeira, tintas, têxteis e metalúrgicas entre outras. Por não se deteriorarem, os metais são acumulativos e caracterizados por sua toxicidade latente, entrando nos ciclos biológicos e na cadeia trófica (PERUGINI et al., 2011, NACKE et al., 2013).

Os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr), por exemplo, são prejudiciais para a saúde humana. O Cd acumula-se facilmente no sistema circulatório, rim (principalmente no córtex renal), pulmão e coração, é tóxico para os ossos e gonadas enquanto o Pb possui propriedades cancerígenas prejudicando os sistemas respiratório e digestivo e imunológico; em crianças afeta principalmente a sua inteligência e do sistema nervoso (ZHONG et al., 2016). Já o cromo (Cr) pode existir em vários estados de oxidação (APTE et al., 2006). Em ambientes naturais em condições de  $\text{pH} > 6,0$  ocorre o Cr (III), predominante na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . O Cr(III) está envolvido na manutenção dos níveis de glicose, colesterol e triglicérides, desempenhando, portanto, papel essencial como nutriente aos organismos vivos (APTE et al., 2006; FROIS et al., 2011). Porém, sob certas condições, o Cr (III) pode ser oxidado para Cr (VI), processo que pode levar a consequências ambientais graves, devido a alta solubilidade e mobilidade do Cr (VI), além de ser prejudicial para a pele, fígado, rim e órgãos respiratórios, causando doenças, tais como a dermatite, necrose tubular renal, perfuração do septo nasal, e cancro do pulmão (APTE et al., 2006; FROIS et al., 2011; ZHONG et al., 2016).

Técnicas e processos de tratamento têm sido utilizados para remoção de poluentes de águas contaminadas, como por exemplo: precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização e filtração, que são utilizados para descontaminação de efluentes com metais tóxicos, geralmente são limitados por serem tecnicamente ou economicamente não viáveis devido ao tempo de detenção caro e longo, tornando-se de difícil aplicação principalmente quando essas técnicas são utilizadas para remover metais dissolvidos em grandes volumes de água, além de produzirem resíduos sólidos que são mantidos e armazenados, gerando um outro problema grave. (KANITZ JUNIOR et al., 2009). Um dos métodos mais populares é processo de adsorção, principalmente ao utilizar carvão ativado, porém é de alto custo o que restringe o seu uso. Já o uso de adsorventes naturais, pode ser uma

alternativa, já que podem obter a mesma eficiência que o carvão ativado e serem econômicos (ZAO et al., 2011).

O uso de biossorventes mostra-se promissor na remoção de metais tóxicos e outros poluentes de soluções aquosas, pode se citar os resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013), a torta de *Crambe abyssinica* Hochst (GONÇALVES Jr. et al., 2013a; RUBIO et al., 2013a,b), a torta de *Moringa oleifera* Lam. (GONÇALVES Jr. et al., 2013b; MENEGHEL et al., 2013), biomassa de pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2016) palha de trigo (COELHO et al., 2016), concha de mexilhão, cinzas de pinus, cinza de carvalho, casca de pinus e resíduos de cânhamo (QUINTÁNS-FONDO et al., 2016a, b, c). Porém, trabalhos estão sendo realizados visando aumentar o potencial sortivo de adsorventes naturais, com o objetivo de conferir novos grupos funcionais na superfície dos adsorventes por meio de modificações químicas em adsorventes principalmente de origem vegetal (WANNGAH e HANAFIAH, 2008; SCHWANTES et al., 2015; SCHWANTES et al., 2016).

A cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.) se encontra em expansão devido principalmente ao seu potencial para agregar valores significativos advindo de seus subprodutos (MOREIRA et al., 2013) O cajueiro é uma árvore nativa da América Tropical, produtora de castanhas comestíveis e suculentos pedúnculos (pseudofrutos) amplamente consumidos pela população de diversos países (LEITÃO et al., 2013; MUIANGA et al., 2016).

A produção mundial de castanhas está em torno de 4,28 milhões de toneladas, na qual 20% do fruto é composto por casca, assim pode-se considerar que anualmente a produção de cascas é de aproximadamente 856 mil toneladas no mundo, alcançando no Brasil aproximadamente 54 mil toneladas (COELHO et al., 2014).

Após a obtenção da casca da castanha de caju (CC) e extração do seu óleo, elas são dispostas inadequadamente no solo, tornando-se um problema, visando isto que Coelho et al. (2014) avaliaram a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  de soluções aquosas. Entretanto, ainda são escassas as informações sobre a eficiência deste biossorvente após modificações químicas. Desta maneira, este trabalho objetivou avaliar a eficiência da CC modificada quimicamente para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes

Os adsorventes provenientes da casca da castanha de caju (*Anacardium occidentale* L.) foram obtidos no município de Curionópolis (PA) e transportados para o Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon.

As cascas da castanha de caju (CC) foram separadas das amêndoas, trituradas em liquidificador industrial e secas em estufa a 60 °C durante 36 h. Posteriormente, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) foi extraído por meio de sistema tipo Soxhlet com n-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Nuclear) (IUPAC, 1998). Em seguida os materiais foram novamente secos a 60 °C durante 48 h e peneirados em malhas de 14 e 65 mesh visando à padronização das partículas entre 0,212 a 1,40 mm e a obtenção do material *in natura*. As modificações químicas foram realizadas imergindo o adsorvente *in natura* em soluções de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, na proporção de 1:10 (m/v) com agitação constante a 150 rpm durante 6 h a 60°C. Em seguida os adsorventes modificados foram lavados em água ultrapura para retirada do excesso da solução modificante e foram secos a 60 °C até peso constante.

### 2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Os elementos químicos (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr) foram determinados por meio de uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005), seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama) com curvas padrões certificados para todos os metais (GBC 932 AA).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE) e Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) na cidade de Londrina, Paraná.

A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva.

Determinou-se os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes também por meio de espectroscopia de infravermelho (IV), em um espectrômetro FTIR-8300 Fourier

Transform (Shimadzu Infrared Spectrophotometer), na região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr. Para a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do adsorvente foram pesados 500 mg dos biossorventes e adicionadas 50 mL de solução aquosa de KCl a 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  em valores de pH inicial variando de 2,0 a 9,0; totalizando 8 amostras por adsorvente, que foram ajustados com soluções de HCl e NaOH (0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ). Após 24 h de agitação (200 rpm), foram obtidos os valores finais de pH pela variação de pH inicial ( $\Delta\text{pH}$ ) em função do pH inicial, sendo o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  correspondente ao ponto que atingir o valor nulo da variação do pH (MIMURA et al., 2010).

A estabilidade térmica da massa dos adsorventes com o aumento da temperatura, foi determinada por análises térmicas, em um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer), onde as amostras foram aquecidas de 30 a 900  $^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Com o objetivo de verificar a acessibilidade dos adsorvatos no interior dos adsorventes, foram determinadas a área superficial específica (ASE), volume e tamanho de poros dos materiais adsorventes utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 200  $^{\circ}\text{C}$ , sob vácuo, por aproximadamente 4 h, seguida da adsorção e dessorção de nitrogênio. A ASE e volume de poros foram calculados pelo padrão Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o tamanho de poros foram obtidos pelo método Barrett – Joyner – Halenda (BJH).

### *2.3 Análise multivariável da influência da massa e pH na sorção dos metais*

Para verificação das condições ideais de adsorção adotou-se o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) cinco níveis de massa e pH foram testados, utilizando valores reais, codificados e 3 repetições no valor central. Os testes de massa dos adsorventes e pH foram realizados com 5 quantidades crescentes (250,0, 396,4, 750,0, 1103,6, 1250,0 mg) e 5 condições de pH (3,0, 3,6, 5,0, 6,4 e 7,0), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH (0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ) (Tabela 1). Esses valores de massa e pH foram combinados com volumes fixos de 50 mL contendo 10  $\text{mg L}^{-1}$  de soluções monoelementares de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  preparados a partir de sais de nitrato de cádmio [ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], nitrato de chumbo [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] e nitrato de cromo (III) [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]. Em seguida foram agitados durante 90 min em agitadores termostáticos (200 rpm à 25  $^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 1 – Valores reais e codificados para o planejamento do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR)

Ensaio	Variáveis			
	X <sub>1</sub>	Massa (mg)	X <sub>2</sub>	pH
1	-1	396.39	-1	3.6
2	1	1103.61	-1	3.6
3	-1	396.39	1	6.4
4	1	1103.61	1	6.4
5	0	750.00	0	5.0
6	-1.41	250.00	0	5.0
7	0	750.00	1.41	7.0
8	1.41	1250.00	0	5.0
9	0	750.00	-1.41	3.0
10	0	750.00	0	5.0
11	0	750.00	0	5.0
12	0	750.0	0	5.0

Condições experimentais: volume: 50 mL concentração de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>), tempo de agitação: 90 min, rotação: 200 rpm; temperatura: 25°C. X<sub>1</sub>: codificação para a variável massa; X<sub>2</sub>: codificação para a variável pH.

A partir dos valores obtidos de concentração final, foram construídos gráficos de superfície de resposta utilizando a quantidade adsorvida dos metais calculada pela Equação 1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

na qual:  $Q_{ads}$  é a quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa dos adsorventes (g),  $C_0$  corresponde à concentração inicial dos íon na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração do íon em solução (mg L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume de solução utilizado (L).

#### 2.4 Mecanismo cinético de adsorção

Com os resultados de massa e pH obtidos nos testes anteriores, foi determinado o tempo ideal do processo de sorção dos metais. Portanto, 200 mg dos adsorventes foram agitados em 12 intervalos de tempo (5, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos) contendo 50 mL de soluções monoelementares com 10 mg L<sup>-1</sup> dos metais em pH 5,0. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama e assim verificar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, de acordo com as Equações 2, 3, 4 e 5 respectivamente (HO e McKAY, 1999; IBRAHIM et al., 2010; HAN et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

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

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

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

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 (HO e McKAY, 1999).

$$Q_{eq} = A + B \text{Int} \quad (4)$$

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

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

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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAN et al., 2010).

## 2.5 Eficiência de adsorção e dessorção

As condições experimentais deste teste foram baseadas nos resultados de massa, pH e tempo obtido nos testes anteriores. Desta maneira, 200 mg de adsorventes contendo mais 50 mL de 10 concentrações de solução monoelementar de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg) em pH 5,0 foram agitados por 40 min a 200 rpm e 25 °C. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama. A  $Q_{ads}$  foi calculada conforme Equação 1 e a porcentagem de remoção dos metais calculada conforme a Equação 6:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (6)$$

no qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente,  $C_f$  é a concentração final do íon ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração inicial do íon na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A fim de verificar a capacidade de reutilização dos adsorventes os materiais adsorventes no processo foram separados da solução aquosa por meio de filtragem em papel filtro quantitativo e secados em estufa a 60 °C por 24 h. A massa do adsorvente obtida após a secagem juntamente com 50 mL de solução de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foram agitados durante 40 min (200 rpm à 25°C) para seguida determinação das concentrações finais. A porcentagem de dessorção foi calculada por meio da Equação 7:

$$D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (7)$$

onde,  $C_{eq(des)}$  (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq(ads)}$  (mg L<sup>-1</sup>) são as concentrações dessorvidas pelo adsorvente e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

## 2.6 Equilíbrio de adsorção

A partir dos resultados obtidos, pelo teste de influência da concentração inicial, as isotermas de adsorção foram determinadas por modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich, respectivamente de acordo com as Equações 8, 9, 10, 11 e 12 sendo o erro padrão (EP) determinado pelo Método dos Mínimos Quadrados.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (8)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (9)$$

na qual:  $C_e$  e  $C_{eq}$  representam a concentração no equilíbrio e  $Q_e$  ou  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir  $K_L$  ou  $b$  e  $C_m$  refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir  $C_m$  está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  ou  $b$  com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left( \frac{1}{n} \right) \log C_{eq} \quad (10)$$

na qual:  $C_{eq}$  ou  $C_e$  é concentração no equilíbrio e  $q_{eq}$  ou o  $Q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente;  $K_F$  e  $n$  são os dois parâmetros de Freundlich.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

na qual,  $Q_{eq}$  é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e ' $\varepsilon$ ' é o Potencial de Polanyi (Equação 12).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (12)$$

na 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 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947; NJOKU et al., 2011).

## 2.7 Influência da temperatura

Testes para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados. Portanto, 200 mg dos materiais adsorventes mais 50 mL da solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , em pH 5,0 foram agitadas a 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55 °C).

Com os resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) com o objetivo de avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo. Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 13 e 14 (SARI et al., 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

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

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização dos elementos químicos totais presentes no adsorvente encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização dos elementos químicos totais casca de castanha de caju (CC) *in natura*, modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	g kg <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>						
CC <i>in natura</i> *	7,65	9,23	1,67	6,73	13,40	52,60	19,30	< LQ	< LQ	< LQ
CC NaOH	1,30	1,97	1,06	5,20	13,90	21,00	7,70	0,80	33,40	8,10
CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,81	1,38	0,43	5,40	12,30	1,80	7,00	0,60	11,60	3,70
CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,57	1,91	1,15	9,80	18,00	38,50	4,60	0,50	13,50	7,30

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005 (g kg<sup>-1</sup>); Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg<sup>-1</sup>). \* Fonte: Coelho et al. (2014).

Pode se observar alteração na concentração de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe e Pb pelas soluções H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH que ocasionaram decréscimo na quantidade de elementos, modificando a estrutura e composição química do material adsorvente. O que pode ser explicado pelas características de cada agente modificantes, como oxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), solubilização grupos orgânico (NaOH) e desidratação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Somente não foram detectados na CC *in natura*, os teores de Cd, Pb e Cr acima dos limites de quantificação (LQ) do método utilizado. Houve um acréscimo na concentração de metais Cd, Pb e Cr após a modificação, que pode ter ocorrido pela contaminação dos materiais pelo próprio agente modificante, que em sua composição contém baixos teores desses elementos.

As microestruturas do CC *in natura* foram observadas nas ampliações de 160x, 1200x e 12000x e dos adsorventes modificados nas resoluções de 50x, 400x e 1600x (Figura 1). A superfície CC *in natura*, de acordo com as Figuras (1 a, b, c), apresentou aspecto lamelar, esponjoso, estrutura irregular e heterogêneo e que, de acordo com Rubio et al. (2013a) e Coelho et al. (2014) favorecem a adsorção de íons metálicos presentes na solução aquosa.

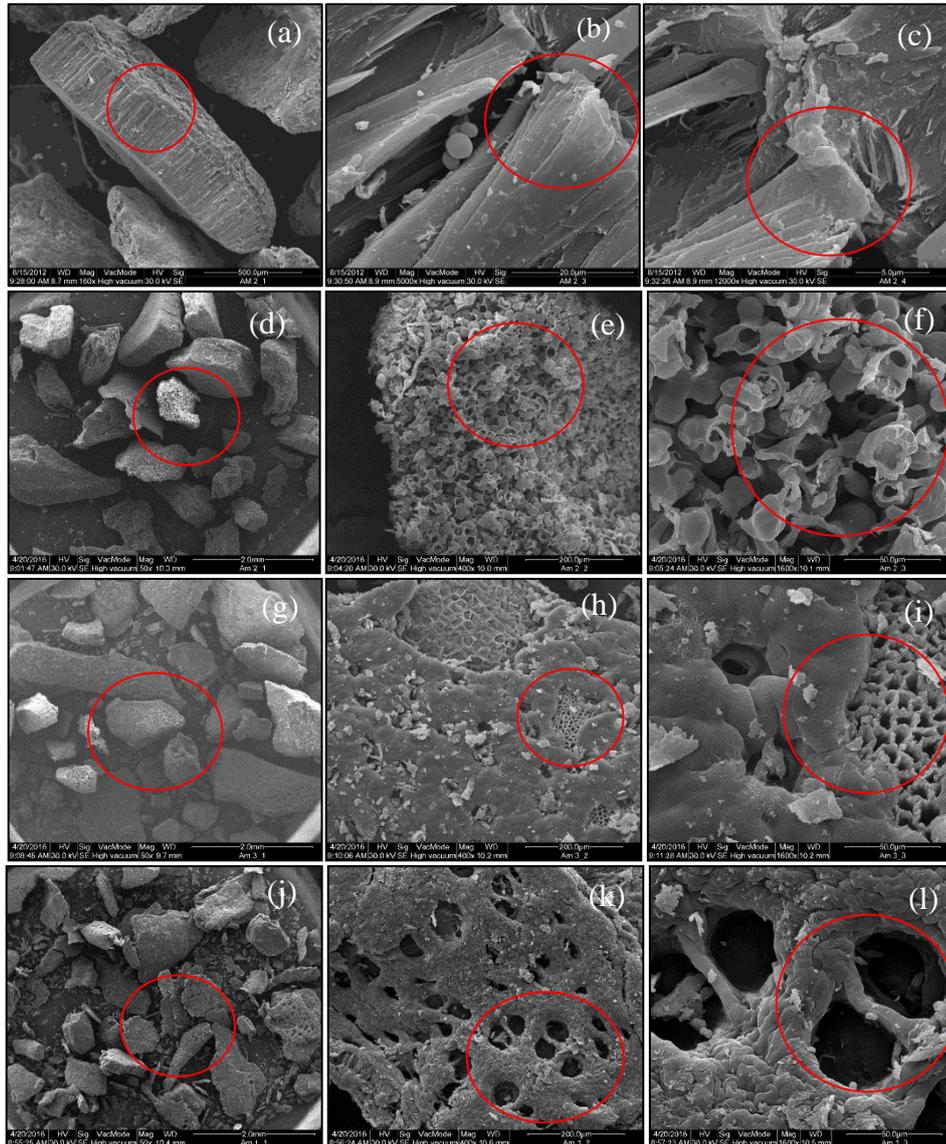


Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura para da casca da castanha de caju (CC) *in natura* com ampliação 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes (Fonte: COELHO et al., 2014), e modificado quimicamente com  $H_2O_2$  com ampliação de 50 (d), 400 (e), 1600 (f),  $H_2SO_4$  com ampliação de 50 (g), 400 (h), 1600 (i), NaOH com ampliação 50 (j), 400 (k), 1600 (l) (Fonte: O autor).

Para a CC  $H_2O_2$  (Figuras 1 d, e, f) pode se observar irregularidade na superfície do adsorvente em formato de esponja, com cavidades em forma de poros devido ao poder oxidante do  $H_2O_2$ . A CC  $H_2SO_4$ , também configurou irregularidade, superfície heterogênea com fissuras e cavidade em formato de poros, provavelmente devido a ação desidratante do ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) (Figuras 1 g, h, i). A CC NaOH apresentou superfície irregular, heterogênea e com cavidades (Figuras 1 j, k, l), alta solubilidade do NaOH que se trata de uma base forte. De acordo com as características observadas pelas micrografias, pode-se considerar que os adsorventes possuem condições para adsorver metais pois as modificações aparentemente conferiram maior a área superficial do adsorvente aos adsorventes.

Os espectros de FTIR no intervalo de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  para a casca de *A. occidentale* L. *in natura* e modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  (Figura 2 e Tabela 3), demonstram a existência de grupos funcionais aniônicos (carboxílico, hidroxilas e aminas) sobre a superfície do adsorvente bem como a modificação da superfície da CC pelos agentes modificantes.

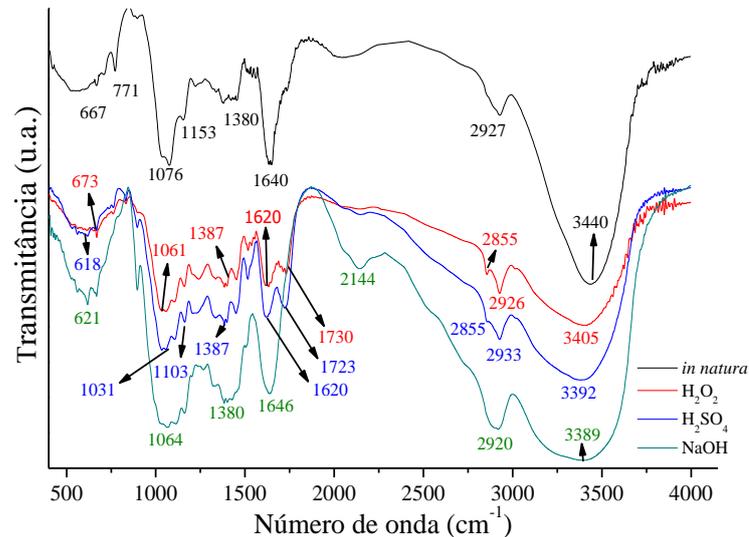


Figura 2 – Espectros de Infravermelho do CC *in natura* (Fonte: COELHO et al., 2014) e modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

Fonte: O autor.

A banda em  $3400 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento vibracional da ligação O-H, sugerindo a presença de grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) de celulose, lignina ou grupos aminas ( $\text{NH}_2^-$ ) e amidas (MUNAGAPATI et al., 2010; RUBIO et al., 2013a; COELHO et al., 2014). O alongamento vibracional em  $2925$  e  $1380 \text{ cm}^{-1}$  pode ser de ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifático como descrito por Coelho et al. (2014) para a casca de castanha de caju *in natura*, este estiramento também encontrado na torta de *Crambe abyssinica* H. (RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b).

Os grupos carboxílicos e amidas também podem estar presentes na casca da castanha de caju devido à banda em  $1640 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento vibracional de ligações C=O, (MONIER et al., 2010; HAN et al., 2010).

A banda  $1076 \text{ cm}^{-1}$  sugere um estiramento C-O, relativo aos grupos aromáticos, devido ao grupo  $-\text{OCH}_3$  (GARG et al., 2007), confirmando a presença da estrutura de lignina na casca da castanha de caju. Comprimento de onda menores de  $800 \text{ cm}^{-1}$  também podem ser atribuídas ao N contendo um bioligantes (BARKA et al., 2010).

Alongamento vibracional da lição C-N também pode ser encontrada pela presença da banda 700 e 667  $\text{cm}^{-1}$  (SALEM e AWWAD, 2011).

A CC que recebeu as soluções modificantes,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH, apresentaram respectivamente, estiramentos vibracionais na região de 3405, 3392 e 3389  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a ligações O-H de amins e amidas primárias, ácidos carboxílicos e hidroxílicas encontradas em ligninas, celulose e água (SMIDT e MEISSL, 2007; MOVASAGHI et al., 2008; PAVIA et al., 2010). Os espectros na região de 2926  $\text{cm}^{-1}$  para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2933  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 2920  $\text{cm}^{-1}$  para NaOH atribuídos às ligações C-H de grupos alcanos, ácidos alifáticos e aldeídos ou  $\text{CH}_2$  atribuídos a lipídios.

O grupo 2855  $\text{cm}^{-1}$  encontrados somente para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , também refere-se a presença de lipídios, ou ligações  $\text{CH}_2$ . Estes grupos, de acordo com PAVIA et al. (2010) estão diretamente relacionados com os grupos de ácidos carboxílicos encontrados pelos estiramentos vibracionais em 1730 e 1723  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Segundo o mesmo autor, quando ácidos são diluídos em solventes ocorre a absorção em C = O, fato que pode ser explicado para o adsorvente modificado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o que também pode ter ocorrido para a modificação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , devido ao seu poder oxidantes, podendo liberar ácidos carboxílicos presentes no material *in natura* e também nos materiais modificados. Outros resíduos vegetais já apresentaram os mesmos grupos funcionais como torta de *Crambe abyssnica* H. e torta de *Jatropha curcas* L. (RUBIO et al., 2013a, b; COELHO et al., 2014; NACKE et al., 2016). Observa-se na Figura 2, que estes grupos são ausentes para a CC *in natura* e modificada com NaOH.

Entretanto para a modificação com NaOH, ocorre a presença de estiramento vibracional na região de 2144  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a presença de hidrocarbonetos, de grupos Alcinos não terminais, com lições  $\text{C} \equiv \text{C}$  (PAVIA et al. 2010), que pode ter sido produzida por meio de reação de saponificação devido a presença de derivados do LCC (líquido da casca da castanha de caju) (MAZZETO et al., 2010).

Os espectros nas regiões de 1387, 1380 para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH podem estar relacionados a ligações N-H de amins,  $\text{CH}_3$ , C-O ou CH (SMIDT e MEISSL, 2007; PAVIA et al., 2010).

Somente para os adsorventes CC *in natura* e CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode-se encontrar os grupos referente ao estiramento vibracional respectivamente na região 1153 e 1103  $\text{cm}^{-1}$ , demonstra a presença de polissacarídeos de ligações C–O–P (PAVIA et al., 2010). Este grupo está ausentes nos adsorventes modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e NaOH, sugerindo que a reação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é mais

fraca, em comparação aos demais agentes modificantes, ao realizar a hidrólise dos polissacarídeos presentes na CC *in natura*.

Os estiramentos na região de  $1061\text{ cm}^{-1}$  para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $1064\text{ cm}^{-1}$  CC NaOH relacionados a sulfóxidos de ligações S=O, C-O de polissacarídeos (MOVASAGHI et al., 2008; SMIDT e MEISSL, 2007). Os grupos  $671, 618, 621\text{ cm}^{-1}$  para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH podem estar relacionados a ligações S-O de sulfatos inorgânicos (MOVASAGHI et al., 2008; SMIDT e MEISSL, 2007).

Os resultados obtidos pelos testes de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  indicaram que o valor para a casca da castanha de caju (CC) *in natura* é de 3,69 (Figura 3). Entretanto após o tratamento com as soluções modificantes, pode se observar na Figura 3, que houve alterações no ponto de carga zero para a CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH, sendo respectivamente 4,35, 2,50 e 6,92. Esta alteração já era esperada, uma vez que a variação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi de acordo com poder de alcalinização ou acidificação de cada solução modificante, ocasionando protonação, desprotonação ou hidroxilação dos grupos químicos do CC.

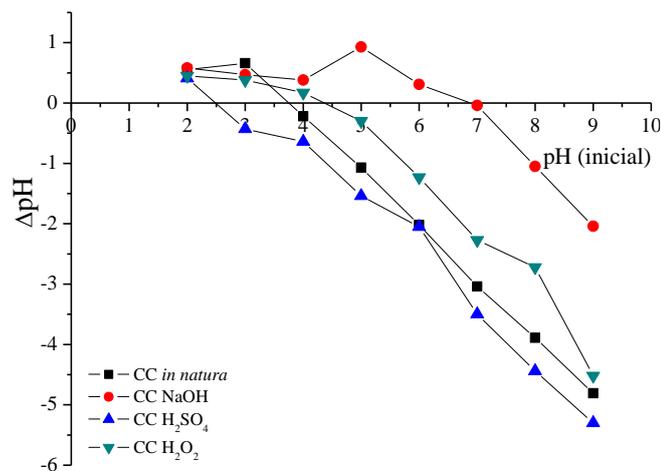


Figura 3 – Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do CC *in natura* (COELHO et al., 2014) e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH.

Fonte: O autor.

Desta maneira quando o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Caso o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é eletropositiva, neste estado, íons  $\text{H}^+$  competem com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície diminuindo a adsorção.

As análises termogravimétricas (TG), foram realizadas para verificar o comportamento da perda de massa da CC após o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH. As curvas de TG e DTG podem ser observadas na Figura 4.

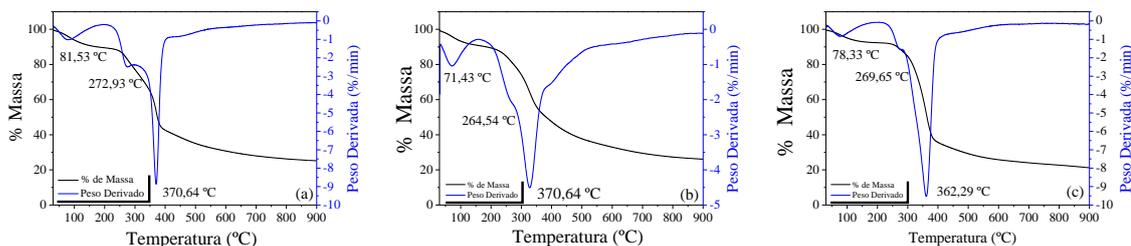


Figura 4 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) do CC modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b) e  $\text{NaOH}$  (c).

Fonte: O autor.

Para os adsorventes CC modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 4a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 4b) e  $\text{NaOH}$  (Figura 4c), a primeira perda de massa, relacionada à liberação de umidade absorvida pelos adsorventes e a água adsorvida, é delimitada pela tensão superficial e iniciou em temperatura mais alta para o CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  (81,53 a 100 °C) do que para os demais adsorventes, 71,43 °C a 150 °C para CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 73,33 a 100 °C para CC  $\text{NaOH}$ .

A curva na DTG referente a decomposição de hemicelulose, demonstrou a estabilidade térmica dos materiais, sendo que o início da perda de massa ocorreu em 230 °C, 200 °C e 230 °C para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC  $\text{NaOH}$  respectivamente. Já a celulose, etapa onde se perde a maior massa, ocorreu à 370,64 °C para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e 362,90 °C para CC  $\text{NaOH}$ . A decomposição da lignina e outros compostos ocorreu acima de 400 °C para CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acima de 350 °C para CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e acima de 400 °C para CC  $\text{NaOH}$  (MELZER et al., 2013; MOREIRA et al., 2017). Pode-se verificar na Figura 4 que a perda de massa total dos adsorventes modificados CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC  $\text{NaOH}$  foi de 80%. Estes resultados demonstram que os materiais adsorventes modificados são iguais, quando se trata a sua estabilidade térmica.

As isotermas de adsorção e dessorção de BET para CC modificado com  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  possuem o objetivo de determinar a área superficial específica, bem como volume e diâmetro de poro (Figura 5).

Observa-se na Figura 5 um comportamento das Isoterma de adsorção BET do tipo II com a concavidade negativa, característica de sistemas não porosos ou pouco porosos, representando a formação de monocamada, nesta etapa demanda-se alta energia (KHALFALOUY et al., 2003).

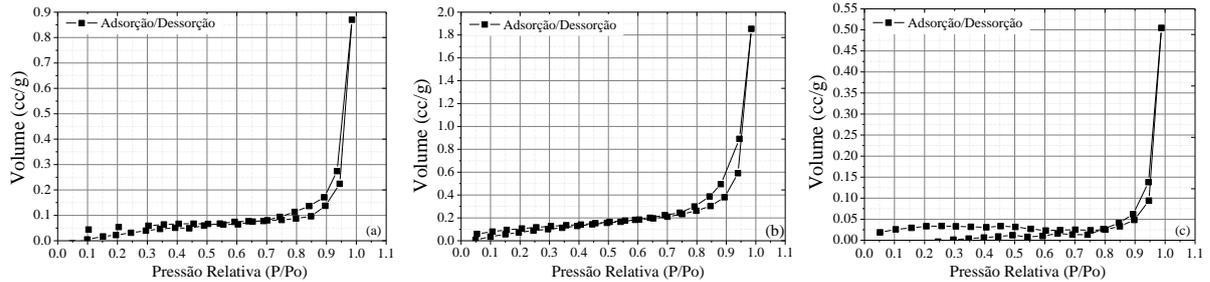


Figura 5 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para CC modificado quimicamente com NaOH (a), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c).

Fonte: O autor.

De acordo com a Tabela 3, a área superficial específica de adsorventes seguiu a sequência CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > CC NaOH > CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo os valores respectivamente de 0,5093, 0,2612 e 0,0915 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, esses valores são baixos quando comparados ao carvão ativado comercial com 894 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Merk®) e a minerais argila não silicatados como goethita 41,73 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e hematita 38,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (CESSA et al., 2009).. O volume de poros em cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> foi de 5,268 e<sup>-4</sup>, 5,074 e<sup>-4</sup> e 3,330 e<sup>-4</sup> para a sequência CC NaOH > CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o diâmetro de poros foi maior para CC NaOH (2,836 nm) > CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,731 nm) > CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,722 nm). Estes resultados demonstram que a adsorção pode ocorrer predominantemente de forma superficial, sendo baixa a possibilidade de ocorrer difusão intrapartícula.

Tabela 3 – Área superficial, volume e raio de poros da casca da castanha de caju (CC) modificada quimicamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

Parâmetros	----- CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -----	----- CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -----	----- CC NaOH -----
Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	0,5093	0,0915	0,2612
Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	4,609e <sup>-4</sup>	1,370e <sup>-3</sup>	1,850 e <sup>-3</sup>
Diâmetro dos poros (nm)	1,731	1,722	2,836

Os resultados da Tabela 3 demonstram que os adsorventes foram efetivamente alterados, demonstrando que o processo de modificação em determinadas temperaturas, pode alterar a biomassa da CC diferentemente, podendo ser favoráveis ou não à adsorção de íons metálicos.

### 3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução

A fim de otimizar o procedimento experimental e verificar a influência entre as variáveis estudadas na quantidade adsorvida dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre os adsorventes CC *in natura*, CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CC NaOH os resultados foram submetidos a Análise Multivariável por meio do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) (Tabela 4).

Tabela 4 – Matriz do planejamento DCCR com triplicata no ponto central em seus valores codificados e reais médios da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) para adsorventes *in natura* e modificados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

Ensaio	Variáveis		Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Cd (II)				Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Pb (II)				Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Cr (III)			
	Massa (mg)	pH	CC <i>In natura</i>	CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC NaOH	CC <i>In natura</i>	CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC NaOH	CC <i>In natura</i>	CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC NaOH
1	396.39	3.6	1,155	1,167	0,911	1,240	1,234	1,261	1,263	0,293	1,071	1,003	0,935	1,127
2	1103.61	3.6	0,426	0,428	0,281	0,439	0,440	0,452	0,453	0,103	0,426	0,363	0,306	0,212
3	396.39	6.4	1,185	1,189	0,987	1,235	1,226	1,260	1,258	0,305	0,591	0,734	0,763	0,396
4	1103.61	6.4	0,428	0,430	0,288	0,436	0,439	0,453	0,411	0,134	0,181	0,242	0,342	0,022
5	750.00	5.0	0,630	0,632	0,473	0,647	0,648	0,666	0,648	0,180	0,618	0,620	0,557	0,142
6	250.00	5.0	1,843	1,863	1,587	1,950	1,939	1,994	1,931	0,586	1,768	1,718	1,812	1,141
7	750.00	7.0	0,631	0,635	0,436	0,645	0,654	0,664	0,652	0,399	0,438	0,496	0,558	0,279
8	1250.00	5.0	0,377	0,381	0,219	0,387	0,387	0,400	0,392	0,125	0,367	0,372	0,335	0,000
9	750.00	3.0	0,601	0,592	0,345	0,653	0,645	0,666	0,651	0,261	0,448	0,405	0,287	0,613
10	750.00	5.0	0,627	0,631	0,427	0,647	0,644	0,664	0,651	0,224	0,619	0,611	0,559	0,172
11	750.00	5.0	0,626	0,635	0,428	0,648	0,644	0,664	0,660	0,192	0,618	0,625	0,582	0,176
12	750.00	5.0	0,628	0,627	0,422	0,647	0,647	0,664	0,656	0,229	0,618	0,624	0,584	0,142

Q<sub>ads</sub>: Quantidade adsorvida de íons metálicos em mg g<sup>-1</sup>. Condições experimentais: volume: 50 mL concentração de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>), tempo de agitação: 90 min, rotação: 200 rpm; temperatura: 25°C.

De acordo com a Tabela 5, houve diferença significativa ao nível de 5% de significância para a variável Massa em todos os adsorventes e íons estudados. Para o Cr<sup>3+</sup> sobre a adsorção em CC NaOH houve diferença significativa para a variável Massa, pH e interação entre ambas variáveis, o mesmo pode ser observado pelos gráficos de Pareto (Figura 6).

Tabela 5 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da massa da casca da castanha de caju (CC) *in natura*, CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CB NaOH e pH na remoção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>

FV	GL	Cd (II)				Pb (II)				Cr (III)			
		CC <i>In natura</i>	CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC NaOH	CC <i>In natura</i>	CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC NaOH	CC <i>In natura</i>	CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC NaOH
Massa (L)	1	1,581*	1,869*	1,3295*	1,8123*	1,7795*	1,8696*	1,8343*	0,1280*	1,1502*	1,149*	1,229*	1,051*
Massa (Q)	1	0,323*	0,391*	0,3241*	0,3764*	0,3700*	0,3914*	0,3641*	0,0107	0,2017	0,189*	0,284*	0,227*
pH (L)	1	0,0007	0,0000	0,0057	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0071	0,0680	0,0084	0,0077	0,241*
pH (Q)	1	0,0032	0,0022	0,0062	0,0019	0,0017	0,0022	0,0017	0,0050	0,1169	0,1013	0,0845	0,102*
Massa x pH	1	0,0002	0,000	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0008	0,0136	0,0053	0,0106	0,078*
Resíduos	6	0,0086	0,0104	0,0083	0,0095	0,0096	0,0104	0,0069	0,0085	0,0401	0,0267	0,0369	0,0081
Total	11												

\*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010). <sup>ns</sup> Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear. Q: quadrática.

O Gráfico de Pareto, na Figura 6, para análise da significância das variáveis massa e pH na adsorção da CC *in natura* e modificada quimicamente, evidência a significância para ambas as variáveis, exceto para o íon Pb<sup>2+</sup> pela CC NaOH (Figura 6h). Desta maneira pode-se afirmar que há influência no processo de adsorção, conforme há variação da massa de adsorvente e pH da solução.

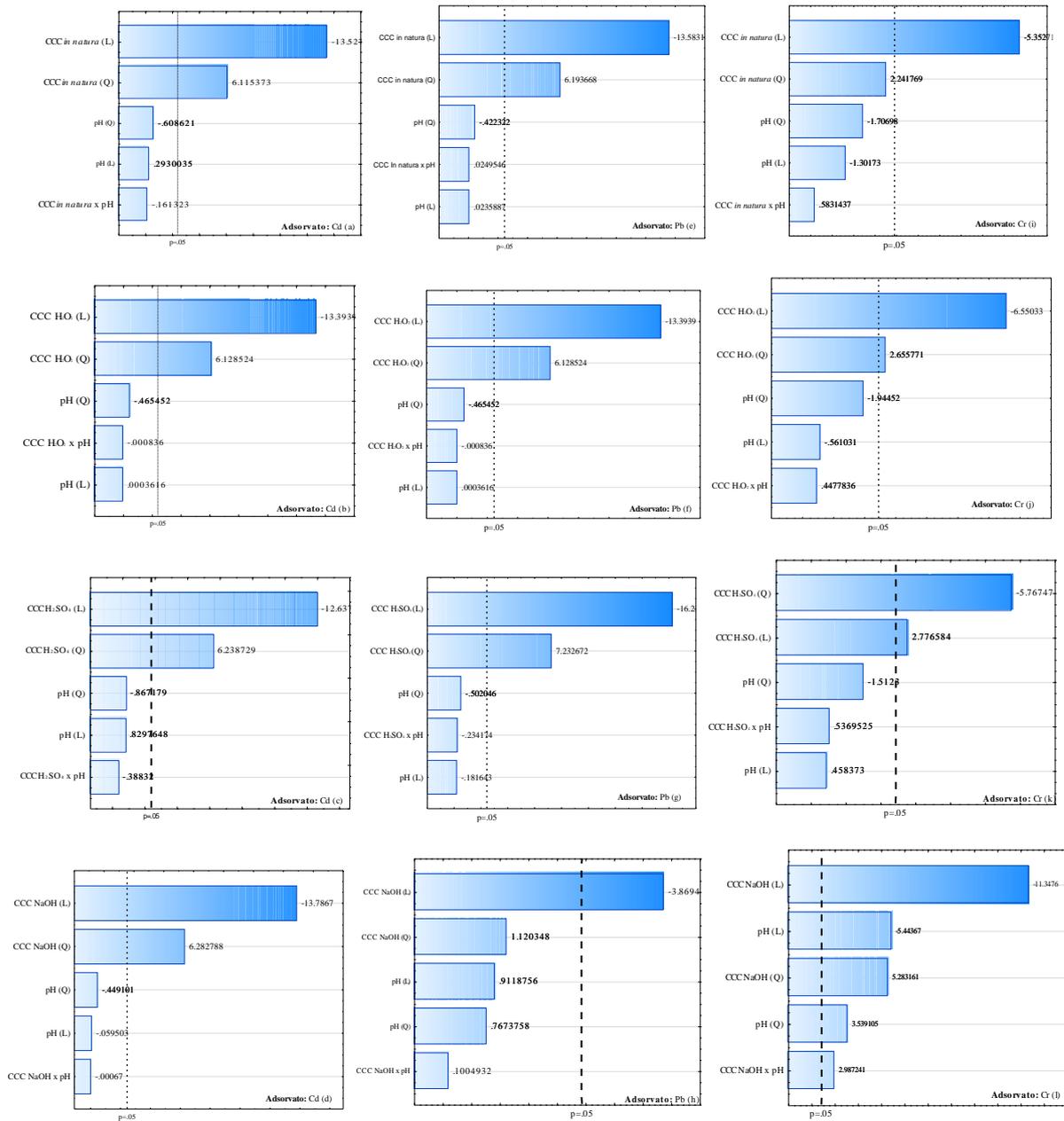


Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução na sorção de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l) sobre a casca da castanha de caju (CC) *in natura*, modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH.

Fonte: O autor.

A Tabela 6 expressa as equações referentes aos gráficos de superfícies de resposta para a adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelos adsorventes CC *in natura*, CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CC NaOH representados na Figura 7.

Tabela 6 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) dos metais  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  pelo CC *in natura* e modificado com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$  nos testes de massa e pH

CC	$Q_{ads}$	$R^2$
	----- Cd <sup>2+</sup> -----	
<i>in natura</i> :	$2,21458 + 0,12968x - 0,011165x^2 - 0,00388y + 0,0000017y^2 - 0,00001495xy$	0,974
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2,57000 + 0,093847x - 0,009377x^2 - 0,004335y + 0,0000019y^2 - 0,000000085xy$	0,974
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,69901 + 0,20156x - 0,01561x^2 - 0,003677y + 0,0000017y^2 - 0,0000353xy$	0,974
NaOH	$2,54068 + 0,08514x - 0,008654x^2 - 0,00425y + 0,0000019y^2 - 0,000000065xy$	0,974
	----- Pb <sup>2+</sup> -----	
<i>in natura</i> :	$2,53173 + 0,080597x - 0,00818x^2 - 0,004232y + 0,0000019y^2 + 0,0000024xy$	0,974
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2,57000 + 0,09384x - 0,009377x^2 - 0,004335y + 0,0000019y^2 - 0,000000085xy$	0,973
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2,48390 + 0,09349x - 0,008266x^2 - 0,004119y + 0,0000019y^2 - 0,000019xy$	0,981
NaOH	$0,9391 - 0,1259x + 0,01400x^2 - 0,000895y + 0,00000032y^2 + 0,0000092xy$	0,743
	----- Cr <sup>3+</sup> -----	
<i>in natura</i> :	$1,2984 + 0,5224x - 0,0674x^2 - 0,003786y + 0,000001419y^2 + 0,0001165xy$	0,871
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1,01747 + 0,5504x - 0,06282x^2 - 0,00350y + 0,0000013y^2 + 0,00007309xy$	0,904
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,19506 + 0,51846x - 0,05737x^2 - 0,004155y + 0,00000168y^2 + 0,000102917xy$	0,884
NaOH	$4,9784 - 0,9557x + 0,0631x^2 - 0,00463y + 0,0000015y^2 + 0,0002691xy$	0,971

CC: Casca de castanha de caju;  $Q_{ads}$ : Quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $R^2$ : coeficiente de determinação.

De acordo com os resultados obtidos, as maiores  $Q_{eq}$  ocorreram quando houve a menor disponibilidade de material adsorvente na solução contaminada, ou seja, 200 mg, ou 4 g L<sup>-1</sup>, da CC *in natura* e modificados quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ , foram necessários para obter a maior eficiência de adsorção, já as quantidades de massa maiores que essa, apresentaram alterações insignificantes. O aumento de massa de adsorvente pode inclusive em certos casos diminuir a  $Q_{ads}$  por formar aglomerados, reduzindo a área de superfície de contato total e, portanto, o número de sítios ativos disponíveis para o processo (RUBIO et al., 2013; KIRAN et al., 2013).

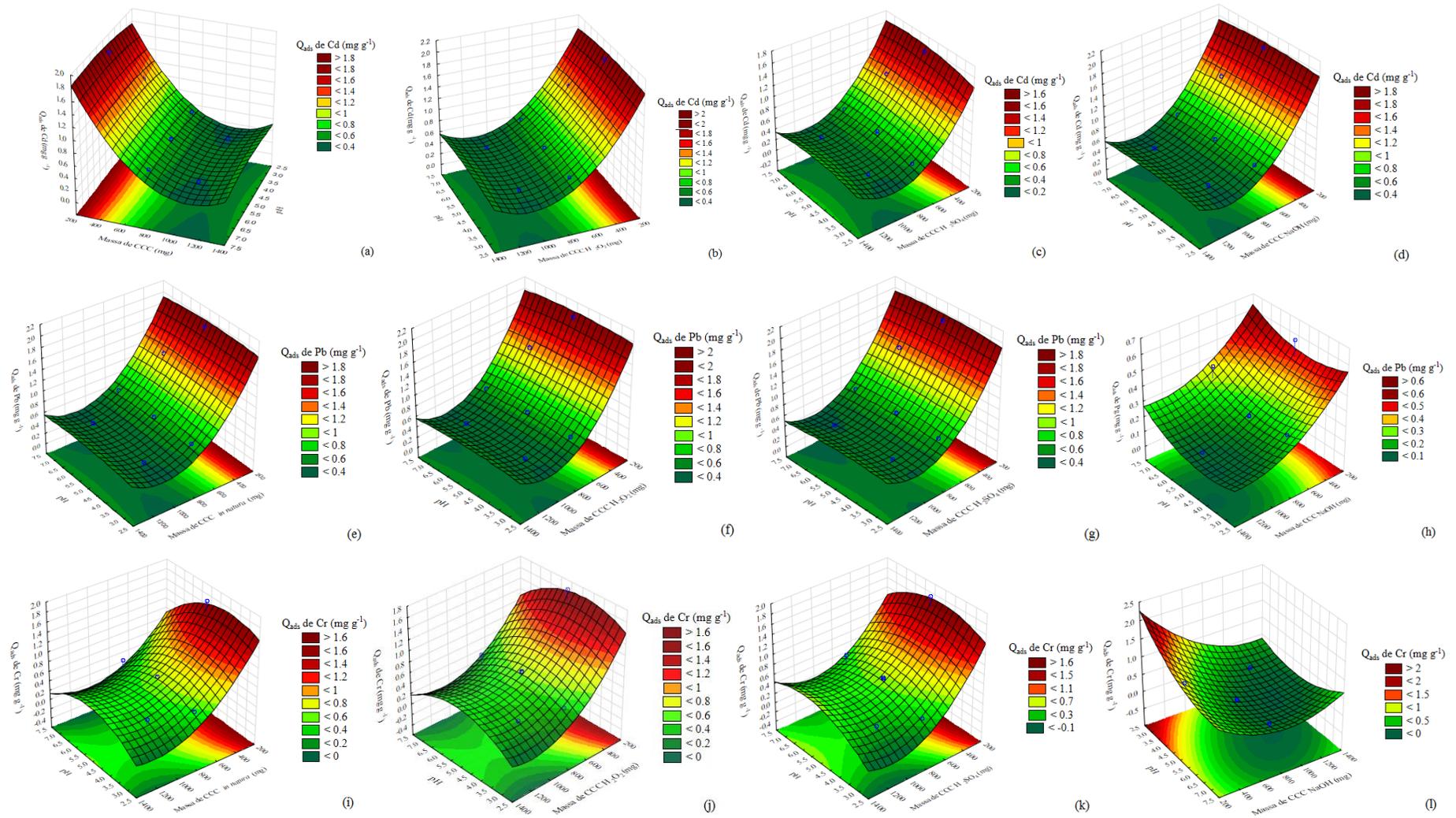


Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução pela quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l) sobre a casca de castanha de caju (CC) *in natura* (a), modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c) e  $\text{NaOH}$  (d). Fonte: O autor.

Coelho et al. (2014), estudaram a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pela casca da castanha de caju *in natura* e verificou que 600 mg foi o suficiente para ocorrer a remoção dos íons metálicos em água. Nacke et al. (2016) e Gonçalves Jr. et al. (2016), verificaram as diferentes quantidades de massa de *Jatropha curcas* L. *in natura* e caroço de açaí *in natura*, respectivamente, na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , e constataram que  $8 \text{ g L}^{-1}$  foram suficientes para obter alta eficiência de remoção. Schwantes et al. (2015) e Schwantes et al. (2016) realizaram, respectivamente, a modificação química ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ ) da torta de crambe e casca de mandioca e constataram que 200 mg foi a quantidade ideal para remover os cátions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em solução aquosa em pH 5,0.

Em ensaios de adsorção de íons metálicos recomenda-se que sejam conduzidos de no máximo pH 5,0, pois acima deste valor, podem ocorrer a precipitação de metais como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , tornando-os indisponíveis para a adsorção (YANG et al., 2013; ERCAN e AYDIN 2013). Coelho et al. (2014), ao trabalhar com casca da castanha de caju na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  utilizaram pH 5,0. Como no presente trabalho não houve diferença significativa para a variável pH na maior dos ensaios estudados, optou-se por ajustar as soluções em pH 5,0.

### 3.3 Influência do tempo de contato e avaliação do mecanismo cinético de adsorção

A influência do tempo de contato dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre os adsorventes CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC  $\text{NaOH}$ , apresenta inicialmente rápida adsorção, diminuindo lentamente com aumento do tempo (Figura 8).

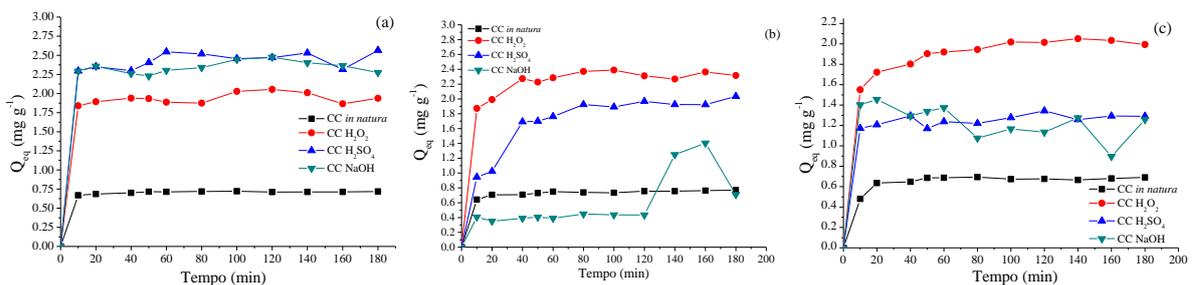


Figura 8 – Efeito do tempo de contato do CC *in natura* (COELHO et al., 2014) e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b) e  $\text{Cr}^{3+}$  (c).

Fonte: O autor.

Verifica-se na Figura 8a para a CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  que em 40 min de agitação ocorre o equilíbrio do processo de adsorção, apresentando variações insignificantes nos tempos seguintes. Para a CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 8b), o equilíbrio ocorre no mesmo momento, apresentando variação entre

160 a 180 minutos. Já para a CC NaOH (Figura 8c), o equilíbrio também ocorreu aos 40 min, com pequenas variações em seguida. Há uma tendência de ocorrer o esgotamento dos sítios ativos dos adsorventes e a  $Q_{ads}$  de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ , sugerindo que tempos maiores que o equilíbrio (40 min), para os adsorventes estudados, podem ser inviáveis para a remoção de metais em larga escala.

Na Tabela 7, pode-se verificar os parâmetros de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula para  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  sobre a CC modificada com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH a partir de suas linearizações (Figura 9).

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $Q_{eq(exp.)}$ ) obtidos no estudo de adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  sobre a CC *in natura* e modificada quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH.

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich				
	$K_1$	$Q_{eq(cal.)}$	$R^2$	$K_2$	$Q_{eq(cal.)}$	$R^2$	A	B	$R^2$		
	( $min^{-1}$ )	( $mg\ g^{-1}$ )		( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	( $mg\ g^{-1}$ )		( $mg\ g^{-1}\ h^{-1}$ )	( $g\ mg^{-1}$ )			
<i>In natura</i> *	-0,0109	0,0233	0,406	4,8991	0,7166	0,999	0,6590	0,0121	0,776		
	$H_2O_2$	-0,0143	0,2155	0,754	7,5946	1,9497	0,995	2,0469	0,1017	0,821	
	$H_2SO_4$	-0,0171	0,3149	0,868	0,3181	2,4932	0,994	2,0336	0,0766	0,731	
	NaOH	-0,0264	0,6873	0,690	0,9559	2,3640	0,996	1,6599	0,0762	0,913	
Cd	<i>In natura</i> *	-0,0144	0,0855	0,815	0,6810	0,7690	0,999	0,6198	0,0283	0,867	
	$H_2O_2$	-0,1526	0,3820	0,676	-5,7751	0,1496	0,967	1,8856	0,0942	0,580	
	$H_2SO_4$	-0,2491	1,3061	0,937	-35,660	0,1400	0,957	0,0376	0,3978	0,889	
	NaOH	-0,0263	1,1176	0,524	-67,911	0,0336	0,973	0,1510	0,0727	0,329	
Pb	<i>In natura</i> *	-0,0118	0,0551	0,320	1,5167	0,6856	0,999	0,4962	0,0403	0,580	
	$H_2O_2$	-0,0067	0,1751	0,780	0,1015	2,0823	0,999	1,1827	0,1716	0,929	
	$H_2SO_4$	0,0053	0,1725	0,322	0,3165	1,3074	0,997	1,0771	0,0417	0,438	
	NaOH	-0,0230	0,5727	0,957	-0,3729	1,2007	0,986	1,7578	-0,1234	0,410	
Cr	Difusão intrapartícula										
	----- $K_{id}$ -----			----- $C_i$ -----			----- $R^2$ -----			$Q_{eq(exp.)}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
	(g $mg^{-1}\ min^{-1/2}$ )			(mg $g^{-1}$ )							
		Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	
<i>In natura</i> *	0,0112	0,0031	0,0028	0,6474	0,6895	0,6790	0,945	0,998	0,461	0,7174	
$H_2O_2$	0,0599	-0,0273	-0,0298	1,6423	2,1137	2,3519	0,898	0,802	0,624	1,9367	
$H_2SO_4$	0,0020	0,1740	0,0340	2,3110	1,1870	2,1130	-0,487	0,978	0,910	2,42399	
NaOH	-0,0110	0,0679	-0,0460	2,3246	1,7558	2,9230	0,879	0,929	0,778	2,3334	
Cd	<i>In natura</i> *	0,0276	0,0080	0,0093	0,5954	0,6773	0,6457	0,367	0,627	0,831	0,7323
	$H_2O_2$	0,0249	-	-	0,0242	-	-	0,524	-	-	2,2372
	$H_2SO_4$	0,0215	-	-	2,0902	-	-	0,393	-	-	1,6746
	NaOH	0,8201	-	-	0,1005	-	-	0,776	-	-	0,5855
Pb	<i>In natura</i> *	0,0427	0,0029	0,0045	0,4395	0,6671	0,6244	0,546	0,566	0,249	0,6560
	$H_2O_2$	0,0437	-	-	1,5166	-	-	0,830	-	-	1,8890
	$H_2SO_4$	0,0111	-	-	1,1537	-	-	0,437	-	-	1,2487
	NaOH	-0,0335	-	-	1,5374	-	-	0,415	-	-	1,2695
Cr	<i>In natura</i> *	0,0427	0,0029	0,0045	0,4395	0,6671	0,6244	0,546	0,566	0,249	0,6560
	$H_2O_2$	0,0437	-	-	1,5166	-	-	0,830	-	-	1,8890
	$H_2SO_4$	0,0111	-	-	1,1537	-	-	0,437	-	-	1,2487
	NaOH	-0,0335	-	-	1,5374	-	-	0,415	-	-	1,2695

$K_1$ : constante de velocidade de primeira ordem;  $Q_{eq}$ : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio;  $K_2$ : constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem; A: constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial; B: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção;  $R^2$ : coeficiente de determinação ajustado;  $K_{id}$ : constante de difusão intrapartícula;  $C_i$ : sugere a espessura do efeito da camada limite. \*Fonte: Coelho et al. (2014).

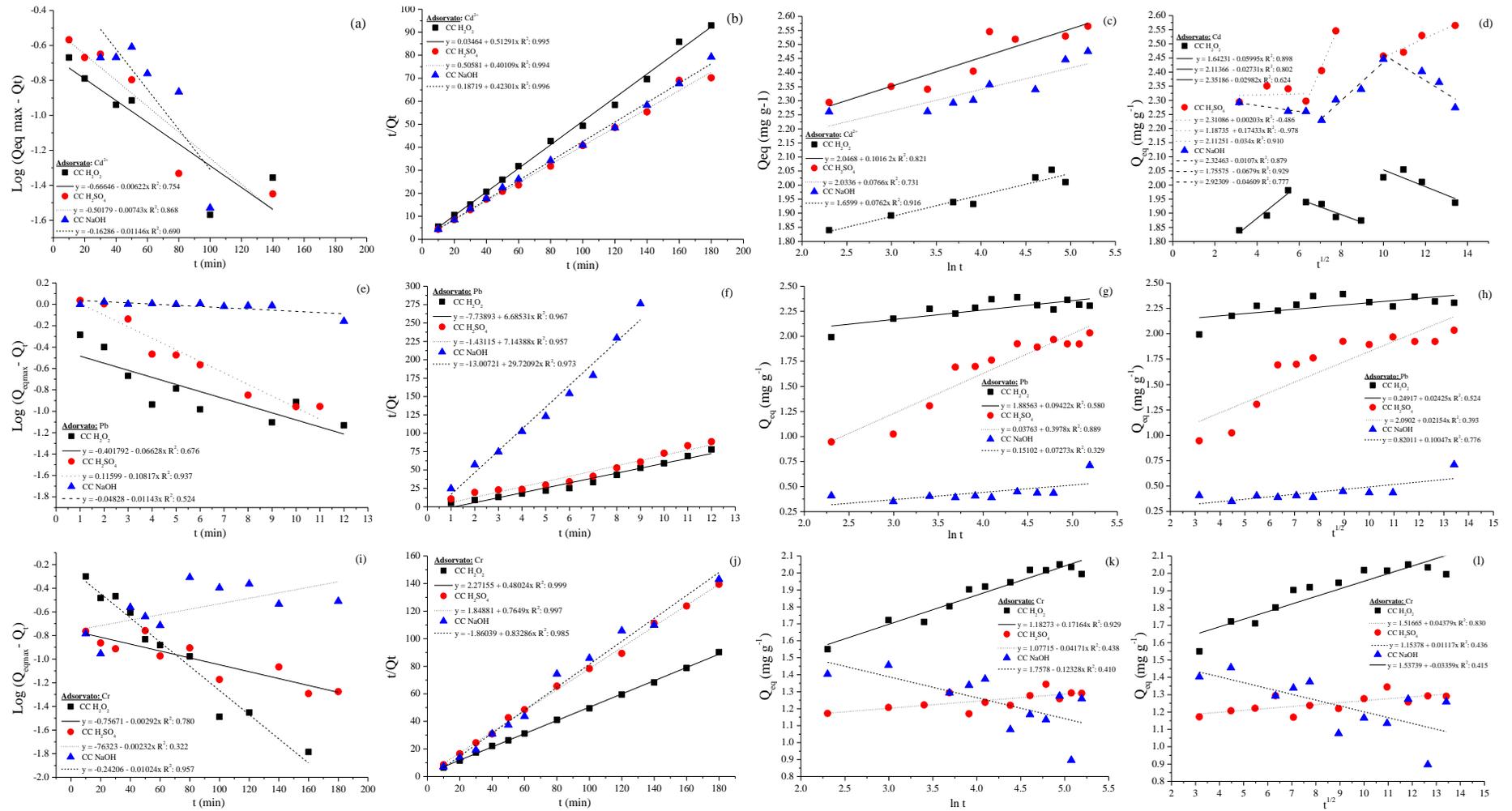


Figura 9 – Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (a, e, i), Pseudo-segunda ordem (b, f, j), Elovich (c, g, k) e difusão intrapartícula (d, h, l) para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  respectivamente, pelo CC modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Fonte: O autor.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula não ajustaram-se aos dados experimentais, somente houve ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem com valores de  $Q_{eq(exp.)}$  e  $Q_{eq(calc.)}$  próximos entre si, sugerindo a ocorrência de quimissorção no processo (FENG et al., 2011). Somente para o íons Pb, que os adsorvente modificados não apresentaram valores de  $Q_{eq(exp.)}$  e  $Q_{eq(calc.)}$  próximos, não podendo inferir o mesmo. Diversos trabalhos relatam bons ajustes para os modelos de pseudo-segunda ordem como Gonçalves Jr. et al. (2016) e Nacke et al. (2016), estudaram a cinética de adsorção do caroço de açaí *in natura* e *Jatropha curcas* para  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Schwantes et al. (2015) e Schwantes et al. (2016) para  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em torta de crambe e casca de mandioca modificados quimicamente.

### 3.4 Eficiência de adsorção e dessorção

A eficiência de adsorção (%) dos íons Cd, Pb e Cr apresentou tendência a diminuir conforme houve o acréscimo de concentração inicial, já para o íon Pb pela CC *in natura* e  $H_2O_2$  e o íon Cd pela CC  $H_2SO_4$ , houve inicialmente aumento na eficiência de adsorção levando a decréscimo logo em seguida, fato que pode estar relacionado pois os maiores sítios de energia são saturados com o aumento da concentração e então começa a adsorção nos menores sítios de energia, resultando num decréscimo da eficiência de adsorção (BHATTACHARYA et al., 2006). Exceto para a CC NaOH para Pb, na qual houve um aumento na eficiência de remoção, fato pode ser explicado pela alteração do pH pelo material adsorvente que alcalinizou o meio podendo ter precipitado o íon Pb.

No caso do  $Cd^{2+}$  para CC *in natura*, CC  $H_2O_2$ , CC  $H_2SO_4$  e CC NaOH a eficiência foi respectivamente 69%, 87%, 85%, 99% nas concentrações iniciais e para  $Pb^{2+}$  CC *in natura*, CC  $H_2O_2$ , CC  $H_2SO_4$  e CC NaOH foi de 54%, 51%, 88% e 34%, respectivamente. Para o  $Cr^{3+}$  CC *in natura*, CC  $H_2O_2$ , CC  $H_2SO_4$  e CC NaOH foi de 80%, 68%, 69% e 86% respectivamente. Desta maneira a Figura 10, demonstra que houve um aumento na taxa de adsorção, quando comparado a CC *in natura*, para  $Cd^{2+}$  quando a CC foi modificada com  $H_2O_2$  e NaOH, para  $Pb^{2+}$ , quando CC  $H_2SO_4$  e  $Cr^{3+}$  com NaOH.

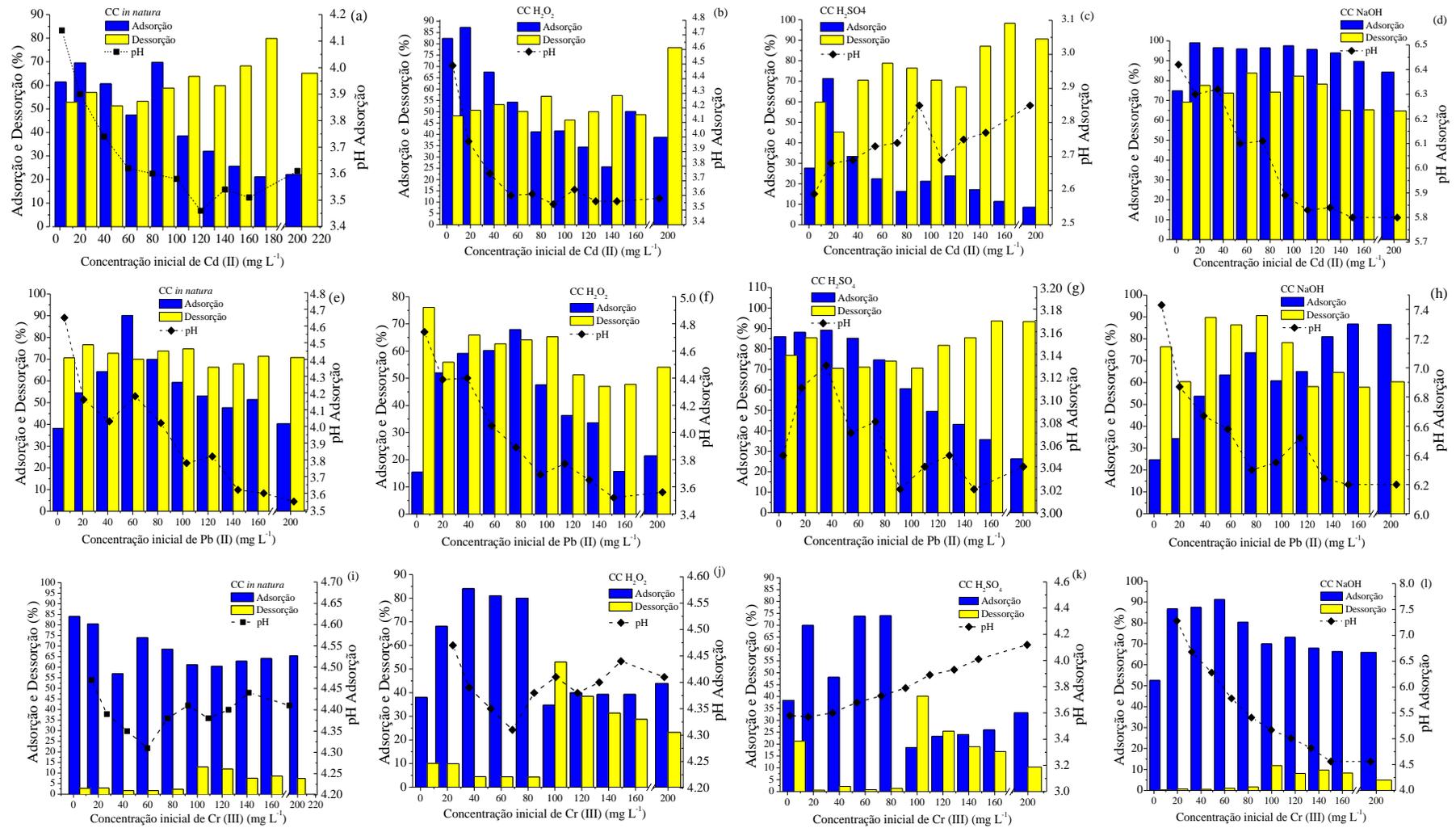


Figura 10 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pela *CC in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor.

As porcentagens de dessorção para o  $\text{Cd}^{2+}$  CC *in natura*, CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC NaOH foram 56%, 50%, 97% e 77%, para o  $\text{Pb}^{2+}$  CC *in natura*, CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC NaOH a dessorção foi de 76%, 55%, 85% e 60% nas concentrações iniciais. O  $\text{Cr}^{3+}$  apresentou baixa dessorção de 2,9%, 9,9%, 2% e 0,7% respectivamente para CC *in natura*, CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC NaOH (Figura 10 i, j, k, l). Meneghel et al. (2013), Rubio et al. (2013b), Coelho et al. (2014) e Schwantes et al. (2015) também encontraram baixa dessorção para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente, sobre os adsorventes: torta de *Moringa oleífera* L., torta de *Crambe abyssina* H., casca da castanha de caju, cascas de mandioca *in natura*, fato que pode ser explicado por ser um cátion trivalente favorecendo a ocorrência de quimissorção.

Na maioria dos testes realizados (Figura 10) houve acidificação do pH após o processo de adsorção, sendo os adsorventes modificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que apresentaram maior acidificação do meio, este processo geralmente está relacionado com a troca iônica (física), como por exemplo, a troca de um cátion por outro ( $\text{H}^+$ ). Para a adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  para CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , houve uma ligeira alcalinização do meio fato que pode estar relacionado a quimissorção, demonstrando que o processo de adsorção é complexo, devido aos vários mecanismos o que influenciam. A alteração do pH, pode ocorrer por troca iônica na solução, devido a presença de grupos funcionais orgânicos (MOHAN e PITTMAN, 2007; BARTCZAK et al., 2015).

De acordo com a Figura 11, pode-se classificar as isotermas dos íons metálicos pela CC modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH. Para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  para a CC *in natura*,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e NaOH, íon  $\text{Pb}^{2+}$  para todos os adsorventes e  $\text{Cr}^{3+}$  para a CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pode-se classificar na classe “L”, por possuir um comportamento na qual há a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração (GILES et al., 1960).

A classe “L” apresenta-se favorável, na qual demonstra uma tendência ao equilíbrio pela saturação dos sítios ativos dos materiais adsorventes, como em sistema de monocamadas, que permite inferir a capacidade máxima de adsorção (MONTANHER et al., 2005; FOO e HAMEED, 2010). Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  para CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Cr}^{3+}$  para CC *in natura*, CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CC NaOH as isotermas na Figura 11, representam curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et al., 1960).

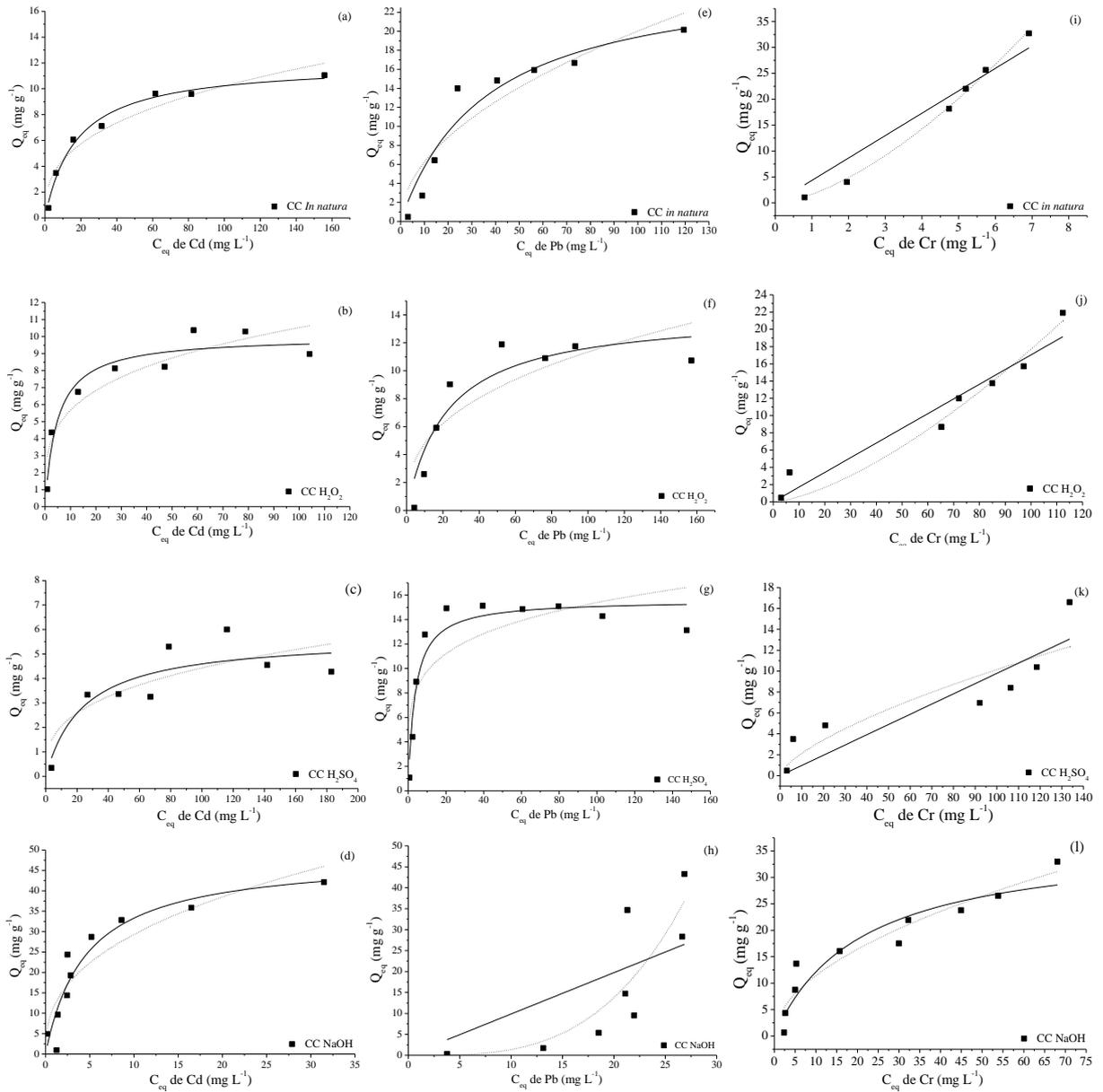


Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para sorção de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pelo CC *in natura* (COELHO et al., 2014) e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor.

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, foram obtidos por modelos lineares de acordo com a Figura 12.

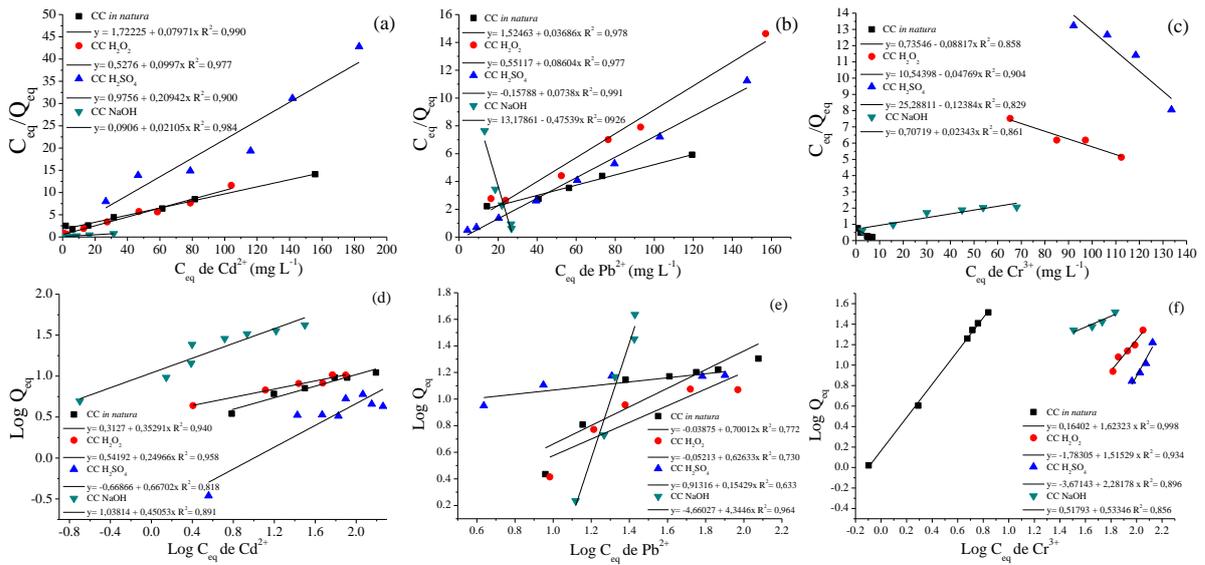


Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes: *CC in natura* (COELHO et al., 2014) e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH por Langmuir para Cd<sup>2+</sup> (a), Pb<sup>2+</sup> (b), Cr<sup>3+</sup> (c) e Freundlich para Cd<sup>2+</sup> (d), Pb<sup>2+</sup> (e) e Cr<sup>3+</sup> (f).

Fonte: O autor.

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich (Tabela 8), mostraram ser satisfatórios para Langmuir o íon Cd<sup>2+</sup> para *CC in natura*, *CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* e *CC NaOH*, o íon Pb<sup>2+</sup> *CC in natura*, *CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* e *CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*.

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich relacionados a adsorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre a casca de castanha de caju (CC) *in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

		----- Constantes de Langmuir -----						----- Constantes de Freundlich -----				
		<i>Q<sub>m</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	EP	<i>b</i> ou <i>K<sub>L</sub></i> (L mg <sup>-1</sup> )	EP	<i>R<sub>L</sub></i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>K<sub>f</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	EP	<i>n</i>	EP	<i>R</i> <sup>2</sup>
Cd <sup>2+</sup>	<i>in natura</i> *	12,5455	0,229	0,1373	0,003	0,035	0,990	2,0545	0,064	2,834	0,039	0,940
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,0301	0,309	0,0526	0,005	0,086	0,977	3,4827	0,033	4,005	0,249	0,958
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,7751	3,461	0,2043	0,030	0,023	0,900	0,2145	0,211	1,499	0,117	0,818
	NaOH	47,5059	0,014	0,0019	0,001	0,723	0,985	10,9179	0,050	2,220	0,058	0,891
Pb <sup>2+</sup>	<i>in natura</i> *	27,1297	0,1933	0,0562	0,002	0,081	0,978	0,9146	0,240	1,428	0,151	0,772
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,6225	0,4900	0,0474	0,005	0,095	0,977	0,8869	0,272	1,597	0,182	0,730
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13,5501	0,1959	0,0117	0,002	0,751	0,991	8,1877	0,076	6,481	0,054	0,633
	NaOH	0,2302	0,5499	-20,247	0,417	-0,00024	0,926	0,0126	0,408	0,456	0,337	0,964
Cr <sup>3+</sup>	<i>in natura</i> *	-11,3417	0,0746	-0,0648	0,015	-0,0835	0,858	1,4589	0,016	0,616	0,026	0,998
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-20,9688	0,8037	-0,5028	0,008	-0,5028	0,904	0,0165	0,384	0,660	0,199	0,934
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-8,0749	3,5660	-3,1317	0,031	-0,0015	0,829	0,0002	0,900	0,438	0,439	0,864
	NaOH	42,6803	0,1743	0,0166	0,004	0,2318	0,861	3,2956	0,207	1,875	0,122	0,856

*Q<sub>m</sub>*: capacidade máxima de adsorção; *b* ou *K<sub>L</sub>*: constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; *R<sub>L</sub>*: constante de Langmuir; *R*<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; *K<sub>f</sub>*: relacionado com a capacidade de adsorção; *n*: relacionado com a heterogeneidade do sólido; *EP*: erro padrão. \*Fonte: Coelho et al. (2014).

Para o íon Cr<sup>3+</sup> não houve bons ajustes pelo modelo de Langmuir. Para Freundlich o íon Cd<sup>2+</sup> para *CC in natura* e *CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, Pb para *CC NaOH* e Cr<sup>3+</sup> para *CC in natura* e *CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

como pode-se observar pelos valores de  $R^2$ . O parâmetro  $R_L$  de Langmuir considera favorável no processo de adsorção os valores que apresentarem entre  $0 < R_L < 1$ , exceto para  $Pb^{2+}$  CC NaOH e  $Cr^{3+}$  CC *in natura*, CC  $H_2O_2$  e CC  $H_2SO_4$  (SUN et al., 2013) (Tabela 8).

A maior  $Q_m$  do CC para o  $Cd^{2+}$  seguiu a sequência CC NaOH > CC *in natura* > CC  $H_2O_2$ , com valores de 47,5059, 12,5455 e 10,0301  $mg\ g^{-1}$  assim como os resultados encontrados pelas isotermas (Figura 11). A adsorção do  $Pb^{2+}$  seguiu a sequência CC *in natura* (27,1297  $mg\ g^{-1}$ ) > CC  $H_2SO_4$  (13,45501  $mg\ g^{-1}$ ), entretanto esses valores subestimam aqueles encontrados pelas isotermas (Figura 11). A sequência de  $Q_m$  para o íon  $Cr^{3+}$  foi maior para CC NaOH com 42,6803  $mg\ g^{-1}$ . O parâmetro  $b$  ou  $K_L$  demonstraram baixa energia de ligação entre os íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  e a CC *in natura* e modificado quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH (Tabela 8), com baixa afinidade/seletividade da interação metal-ligante, sugerindo que esses íons são liberados facilmente na solução.

O parâmetro  $n$  de Freundlich determina a reatividade dos sítios ativos do adsorvente que está relacionada com heterogeneidade do sólido. Como pode-se observar neste trabalho, estiveram abaixo de 1 somente  $Pb^{2+}$  CC NaOH e  $Cr^{3+}$  CC *in natura*, CC  $H_2O_2$  e CC  $H_2SO_4$ , todos os demais apresentaram valores superiores a 1 (Tabela 8). Em casos em que valores de  $n$  se aproximam de 1, sugere-se um forte indício da presença de sítios altamente energéticos e também a ocorrência de adsorção cooperativa, envolvendo interações entre as moléculas do próprio adsorvato mais fortes (KHEZAMI e CAPART et al., 2005). Porém para Skopp (2009), quando  $n > 1$ , não refletem um bom ajuste, por falta de sentido físico.

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), segundo Abd El-Latif e Elkady (2010), é utilizado para verificar se a natureza do processo de adsorção será física ou química, desta maneira calculou-se por modelos lineares os parâmetros de D-R, expressos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo linear matemáticos de Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados a adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  sobre a casca da castanha de caju (CC) *in natura* e modificada com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH

	CC <i>in natura</i> *	CC $H_2O_2$	CC $H_2SO_4$	CC NaOH	CC <i>in natura</i> *	CC $H_2O_2$	CC $H_2SO_4$	CC NaOH	CC <i>in natura</i> *	CC $H_2O_2$	CC $H_2SO_4$	CC NaOH
	-----Cd-----				-----Pb-----				-----Cr-----			
$Q_d$	2,89 e <sup>-3</sup>	2,0 e <sup>-6</sup>	3,2 e <sup>-6</sup>	10,9 e <sup>-5</sup>	1,41e <sup>-2</sup>	2,06 e <sup>-4</sup>	6,01 e <sup>-5</sup>	0,0804	6,66e <sup>-3</sup>	1,84 e <sup>-4</sup>	5,19 e <sup>-5</sup>	7,72 e <sup>-5</sup>
$E$	10,435	12,539	8,214	12,109	8,513	7,240	10,494	5,654	9,834	7,344	8,305	10,648
$R^2$	0,989	0,706	0,933	0,907	0,992	0,692	0,808	0,910	0,985	0,986	0,879	0,875

$Q_d$ : capacidade máxima de adsorção ( $mol\ g^{-1}$ );  $E$ : energia média de sorção ( $kJ\ mol^{-1}$ );  $R^2$ : coeficiente de determinação. \*Fonte: Coelho et al. (2014).

Com os resultados da Tabela 9, pode-se verificar a energia média de sorção ( $E$ ). Caso o valor de  $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , há o predomínio de adsorção química no sistema, entretanto, se  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  a natureza do processo é física. Pode-se afirmar neste caso, de acordo com os valores de  $E$ , na Tabela 9, que ocorreu a predominância de quimiossorção para a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  sobre os adsorventes estudados, corroborando com os resultados encontrados pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 7). Para o  $\text{Pb}^{2+}$  houve quimiossorção somente para CC *in natura* e para o  $\text{Cr}^{3+}$  para CC *in natura*, CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , CC NaOH, segundo os valores de  $E$  (Tabela 9) (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), pois de acordo com a Tabela 7, ocorreu quimiossorção em todos os casos estudados.

### 3.5 Termodinâmica de adsorção

Na Tabela 10, pode se observar os parâmetros termodinâmicos de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a casca de castanha de caju (CC) *in natura* e modificada quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH.

Tabela 10 – Valores de  $Q_{\text{eq}}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a casca da castanha de caju (CC) *in natura* e modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH

	T °C	Cd <sup>2+</sup>					Pb <sup>2+</sup>					Cr <sup>3+</sup>				
		Q <sub>eq</sub>	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>	Q <sub>eq</sub>	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>	Q <sub>eq</sub>	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>
CC <i>in natura</i>	15	3,85	-0,32				3,072	3,44				2,18	5,69			
	25	3,84	-0,06				3,11	3,53				1,85	5,62			
	35	3,81	0,19	-7,84	-26,10	0,99	3,08	3,62	0,79	-9,18	1,00	1,77	5,55	7,76	7,18	0,97
	45	3,79	0,45				3,18	3,72				2,52	5,47			
	55	3,76	0,71				3,08	3,81				3,06	5,40			
CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15	7,15	54,87				11,31	15,80				0,15	62,54			
	25	7,09	55,94				9,94	16,12				0,08	63,81			
	35	7,20	57,02	24,04	-107,1	0,53	11,86	16,45	6,37	-32,71	0,84	0,06	65,07	26,03	-126,7	0,97
	45	6,95	58,09				3,62	16,78				0,04	66,34			
	55	0,00	59,16				11,08	17,10				0,04	67,61			
CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	2,17	14,34				8,09	166,90				6,23	31,37			
	25	2,13	14,54				3,72	169,76				7,06	31,55			
	35	1,23	14,73	8,75	-19,39	0,75	10,91	172,60	84,77	-285,2	0,99	7,01	31,73	26,17	-18,06	0,99
	45	1,65	14,93				5,41	175,46				6,88	31,91			
	55	7,72	15,12				6,15	178,31				8,67	32,09			
CC NaOH	15	11,43	2,52				6,61	6,15				11,4	-2,52			
	25	11,03	2,56				0,05	5,55				11,7	-3,11			
	35	11,36	2,60	1,457	-3,69	0,05	10,66	4,96	23,38	59,80	1,00	11,6	-3,69	14,32	58,46	1,00
	45	11,92	2,63				5,64	4,36				12,0	-4,28			
	55	10,78	2,67				5,69	3,76				12,0	-4,86			

$Q_{\text{eq}}$ : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs ( $\text{KJ mol}^{-1}$ );  $\Delta H$ : variação da entalpia ( $\text{KJ mol}^{-1}$ );  $\Delta S$ : variação da entropia ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ); T: Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Como pode se observar na Tabela 10, o valor de  $\Delta G$  para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre a CC  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CC NaOH,  $\text{Pb}^{2+}$  para todos os adsorventes estudados e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre CC *in natura*, CC  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi positivo em todas as temperaturas estudadas, sugerindo que o processo neste caso é espontâneo e favorável. O contrário foi observado para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  sobre CC NaOH. Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre CC *in natura* o sistema apresenta-se espontâneo nas temperaturas de 15 e 25 °C, tornando-se negativo nas temperaturas superiores.

Os valores de entalpia ( $\Delta H$ ) constata-se se o sistema é endotérmico, caso seu valor seja positivo, ou exotérmico, caso seu valor seja negativo (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). Pode se observar que para a maior parte dos casos o  $\Delta H$  apresentou-se positivo, demonstrando ocorrer o sistema endotérmico exceto para  $\text{Cd}^{2+}$  sobre a CC *in natura* que apresentou ser exotérmico (Tabela 10). Os resultados da Tabela 10 ainda demonstram valores de  $\Delta H$  foram superiores a 40  $\text{KJ mol}^{-1}$ , sugerindo possível quimissorção para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  CC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (84,77  $\text{KJ mol}^{-1}$ ) e fisissorção para nos demais testes realizados (MIMURA et al., 2010).

Em caso de valores positivos de entropia ( $\Delta S$ ), como observado para  $\text{Pb}^{2+}$  CC NaOH, e  $\text{Cr}^{3+}$  para CC *in natura* e CC NaOH (Tabela 10), sugere-se que há uma desordem do sistema devido a um aumento na desordem da interface sólido-solução, indicando aleatoriedade na interface sólido/solução (RAO e KHAN, 2009).

## 4 CONCLUSÃO

Os adsorventes provenientes da casca da castanha de caju (CC) modificados quimicamente com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, demonstraram diferenças entre a presença de elementos químicos, morfologia, porosidade, ponto de carga zero, exceto para estabilidade térmica.

Os espectros de infravermelho (IR) demonstraram a existência de grupos funcionais aniônicos (carboxílico, hidroxilas e aminas) com diferenças na estrutura para os adsorventes modificados, como a presença de polissacarídeos de ligações C – O – P para CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácidos carboxílicos para CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e hidrocarbonetos para CC NaOH.

A variação do pH pouco influenciou nos testes de adsorção, porém a massa de 200 mg demonstrou a melhor taxa de adsorção, ocorrendo em tempo de equilíbrio de 40 min.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula não se ajustaram aos dados experimentais, somente houve ajuste pelo modelo de pseudo-segunda, sugerindo quimissorção.

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir mostraram ser satisfatórios para o íon Cd<sup>2+</sup> para CC *in natura*, CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CC NaOH, o íon Pb<sup>2+</sup> CC *in natura*, CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, já para Cr<sup>3+</sup> não houve bons ajustes. O modelo de Freundlich os bons ajustes para o íon Cd<sup>2+</sup> com CC *in natura* e CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Pb<sup>2+</sup> com CC NaOH e Cr<sup>3+</sup> com CC *in natura* e CC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou sugeriu a ocorrer a predominância de quimissorção, segundo seus valores de energia média de sorção (*E*) para a adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup> sobre os adsorventes estudados. Para o Pb<sup>2+</sup> houve quimissorção somente para CC *in natura* e para o Cr<sup>3+</sup> para CC *in natura*, CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CC NaOH.

A casca da castanha de caju modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH possui potencial para maior eficiência de remoção de metais de água, em comparação a CC *in natura*, sendo as melhores taxas de adsorção para Cd<sup>2+</sup> obtida após a modificação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH, para Pb<sup>2+</sup> com CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Cr<sup>3+</sup> com CC NaOH.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-LATIF, M. M.; ELKADY M. F. Equilibrium isotherms for harmful ions sorption using nano zirconium vanadate ion exchanger. **Desalination and Water Treatment**, v. 255, n.1-3, p.21-43. 2010.

APTE, A. D., TARE, V., BOSE, P. Oxidation of Cr (III) in tannery sludge to Cr(VI): field observations and theoretical assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, p. 215-222, 2005. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.057

BARKA, N.; OUZAOUT, K.; ABDENNOURI, M.; EL MAKHFOUK, M.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y., NOUNAH, A. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.

BARTCZAK, P.; NORMAN, M.; KLAPSZEWSKI, L.; KARWANSKA, N.; KAWALEC. M.; BAVZYNSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; ZARDTA, J.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T. Removal of nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**. v. p. 1-14, 2015.

BHATTACHARYA A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 43-51. 2006.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 1153-1162, 2009.

COELHO G. F., CONÇALVES Jr. A. C., TARLEY C. R. T., CASARIN J., NACKE N., FRANZISKOWSKI M. A., Removal of metal ions Cd (II), Pb (II) and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anarcadium occidentale* L., **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514-525, 2014.

COELHO, G. F., GONÇALVES Jr. A. C., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., FERNÁNDEZ-CALVINÓ, D., ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., NÚÑEZ-DELGADO, A., Competitive and non-competitive cádmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1496-1503, 2016.

DUBININ M. M., RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated CHARCOAL, Proceedings of the National Academy of Sciences. USSR **Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331–337, 1947.

ERCAN, Ö.; AYDIN, A. Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 865-872, 2013.

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

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 156 (2010), 2-10.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, **Journal of Physical Chemistry**. v. 57, p. 385–471, 1906.

FROIS, S. R.; GRASSI, M. T., FERNANDES, T. C., BARRETO, R. A. S., ABATE, G. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p.462-467, 2011.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUDA, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140,p. 60–68, 2007.

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

GONÇALVES Jr., A. C., COELHO, G. F., SCHWANTES, D., RECH, A. L., CAMPAGNOLO, M. A., MIOLA, A. Jr. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-370, 2016.

GONÇALVES, Jr., A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013b.

GONÇALVES, Jr., A. C.; RUBIO, F.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; DRAGUNSKI, D. C.; STREY, L.; The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 3, p.306-311, 2013a.

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

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

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

KANITIZ JÚNIOR, O.; GURGEL, L.V. A.; DE FREITAS, R. P.; GIL, L. F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and

mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.643-650; 2009.

KHAFALOU, M., KNANI, S., HACHICHA, M. A., BEN LAMINE, A. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, 350-356p. 2003.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 223-231, aug. 2005.

KIRAN, B. M.; SRIKANTASWAMY, S.; PALLAVI, H. V.; MANOJ, V.; TASNEEM, T. A Study on utilization of Groundnut Shell as biosorbant for Heavy metals removal. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 2, n. 1, p.173-186, fev. 2013.

LANGMUIR. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LEITÃO, N. C. M. C. S.; PRADO, G. H. C.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A.; PEREIRA, C. G. Anacardium occidentale L. leaves extraction via SFE: Global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p.114-123, 2013.

MELZER, M., BLINA, J., BENSAXHIRA, A., VALETTE, J., BROUST, F., Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 448-460, 2013.

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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from wastewater. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284. 2010.

MOHAN, D., PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, 142 (2007). 1 – 53.

MONIER, M. NAWAR, N.; ADBEL-LATIF, D. A. Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg(II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Material**. v. 184, n. 1-3, p.118-125. 2010.

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

MOREIRA, R. C.; LIMA, J. S.; SILVA, G. C.; CARDOSO, J. E. Resistance to gummosis in wild cashew genotypes in northern Brazil. **Crop Protection**, v.52, n10, p.10-13. 2013.

MOREIRA, R., ORSINI, R. R., VAZ, J. M., PENTEADO, J. C., SPINACÉ, E. V. Production of biochar, bio-oil and synthesis gas from cashew nut shell by slow pyrolysis. **Waste and biomass valorization**. v. 8, n. 1, p.217-224. 2017. DOI: 10.1007/s12649-016-9569-2

MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, 134-179p. 2008. DOI: 10.1080/05704920701829043

MUIANGA, C. A., MUNIZ, J. A., NASCIMENGTO, M. S., FERNANDES, T. J., SAVIAN, T. V. Descrição da curva de crescimento de frutos do cajueiro por modelos não lineares. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.38, n. 1. p. 22-32. 2016. DOI: 10.1590/0100-2945-295/14

MUNAGAPATI, V.S.; YARRAMUTHI V.; NADAVALA S. K. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* Bark Powder: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p.357-365. 2010

NACKE, H., GONÇALVES Jr. A. C., SCHWANTES, D., NAVA, I. A., STREY, L. COELHO, G. F. Availability of heavy metals (Cd, Pb and Cr) in agriculture from comercial fertilizers. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, p. 371-379, 2013.

NACKE, H., GONÇALVES, Jr., CAMPAGNOLO, M. A., COELHO, G. F., SCHWANTES, D., SANTOS, M. G., BRIESCH Jr., D. L., ZIMMERMANN, J. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from Water by *Jatropha curcas* L. as biosorbent, **Open chemistry**, v. 14, p. 103-177, 2016.

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.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª edição, São Paulo, Cengage Learning, 2010. 700p.

PERUGINI, M., MANERA, M., GROTTA, L., CESARINA, M. A., TARASCO, R., AMORENA, M. Heavy Metal (Hg, Cr, Cd and Pb) Contamination in Urban Areas and Wildlife Reserves: Honeybees as Bioindicators. **Biological Trace Elements Research**, v. 140, p. 170-176 DOI 10.1007/s12011-010-8688-z

QUINTANS-FONDO, A. FERREIRA-COELHO, G, PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAZ-ESTEVEZ, M.; FERNANDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A.. As(V)/Cr(VI) pollution control in soils, hemp waste, and other by-products: competitive sorption trials. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n.9 p. 19182-19192. 2016a.

QUINTANS-FONDO, A.; FERREIRA-COELHO, G.; PARADELO-NUNEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTEVEZ, M. FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 14, p. 14676-14685, 2016b.

QUINTÁNS-FONDO, A.; FERREIRA-COELHO, G.; PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Promoting sustainability in the mussel industry: Mussel shell recycling to fight fluoride pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, n. 10, p. 1-6, 2016c.

RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.332, n.1, p.121–128, 2009.

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.25-40, 2013b.

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.227-233, 2013a.

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.

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., CAMPAGNOLO, M. A., SANTOS, M. G., MIOLA, A. Jr., LEISMANN, E. A. V. *Crambe pie* modified for removal of cadmium, lead and chromium from aqueous solution. **International Journal of Current Research**. v. 7, n. 10, p. 21658-21669, 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. V. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of Chemistry**, v.2016, p.1-15, 2016.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SKOPP, J. Derivation of the Freundlich Adsorption isotherm from kinetics. **Journal of Chemical Education**, v. 86. p. 1341-1343, 2009.

SMIDT, W.; MEISSL, K; The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SUN, C.-J.; SUN, L.-Z.; SUN, X.-X.; Graphical Evaluation of the Favorability of Adsorption Processes by Using Conditional Langmuir Constant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14251–14260, 2013.

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, n. 10, 3935-3948p. 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.

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.

ZAO, G.; WU, X.; TAN, X.; WANG, X. Sorption of Heavy Metals ions from aqueous solution: A Review. **The Open Colloid Science Journal**, v. 4, p. 19-31. 2011.

ZHONG, W. S., REN, T., ZHAO, L. J. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, p.46-55, 2016. DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010](https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010)

## CAPÍTULO III – ARTIGO 2 – ADSORÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) EM BIOMASSA DE AÇAÍ MODIFICADA QUIMICAMENTE VISANDO O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA

### RESUMO

Metais tóxicos oriundos de atividades antrópicas são frequentemente detectados em compartimentos hídricos. O processo de adsorção, utilizando resíduos da agroindústria como adsorvente, como da cultura do açaí (*Euterpe oleraceae* M.), pode ser eficaz na descontaminação de águas, principalmente após a modificação química de adsorventes naturais. Desta maneira que o objetivo deste estudo foi avaliar o uso do caroço de açaí – CA – (*Euterpe oleraceae*) após modificações químicas com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH na remoção dos íons metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  de meio aquoso. Para tanto, o adsorvente foi caracterizado quanto a quantificação de elementos totais, estrutural, por espectroscopia de infravermelho (IR), morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE), tamanho e volume de poros por (BET). Após, foram realizados testes para determinar as condições ótimas (pH, massa de adsorvente) de adsorção por meio de análise multivariável com Delimitante Central Composto Rotacional (DCCR). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). O efeito da concentração inicial, temperatura do processo e dessorção também foram realizados. De acordo com a MEV foi observado que a CA apresentou estrutura irregular e heterogênea, e pelo IR pode se observar a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. O  $pH_{PCZ}$  dos adsorventes é 4,41, 4,02 e 7,10, respectivamente para CA  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH. As condições ótimas de adsorção dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  foram: pH: 5,0; massa do adsorvente:  $4\text{ g L}^{-1}$  e tempo de equilíbrio de 40 min. Os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimiossorção no processo. A maior eficiência de remoção foi obtida nas concentrações iniciais, principalmente para os adsorventes CA  $H_2O_2$  e CA  $H_2SO_4$ , com altas taxas de dessorção para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e baixa dessorção para  $Cr^{3+}$ . O ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich sugeriram a ocorrência de adsorção tanto em mono quanto multicamadas, porém, prevalecendo a adsorção em monocamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou que o processo somente foi espontâneo para o  $Cd^{2+}$  em 15 e 25 °C. O CA possui potencial para aumentar a sua eficiência de remoção de Cd, Pb e Cr, ao ser modificada quimicamente, principalmente com  $H_2O_2$  e  $H_2SO_4$ .

**Palavras-chave:** Biosorventes, biosorção, isotermas, metais, remediação.

## ABSTRACT

Toxic metals from anthropic activities are often detected in water compartments. The adsorption process, using agroindustrial waste as adsorbent, as well as the culture of the açai (*Euterpe oleraceae* M.), can be effective in the decontamination of waters, mainly after the chemical modification of natural adsorbents. In this way, the aim of this study was to evaluate the use of açai endocarp - CA - (*Euterpe oleracea*) after chemical modification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH in the removal of metal ions Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> aqueous medium. Therefore, the adsorbent was characterized as the presence of total, elements, structure, infrared spectroscopy (IR), morphological, by scanning electron microscopy (SEM), and point of zero charge (pH<sub>PCZ</sub>), mass loss by thermogravimetry (TG) and specific surface area (SSA), size and pore volume (BET). After that, tests were conducted to determine the optimal conditions (pH, mass of adsorbent) adsorption by means of multivariate analysis with Central Composite Rotational Design (CCRD). The adsorption kinetics was evaluated by the pseudo-first, pseudo-second, Elovich and intraparticle diffusion mathematical models, and sorption isotherms were linearized mathematical models according to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The effect of initial concentration, temperature in the process, desorption were also performed. By SEM it was observed that the CA had irregular and heterogeneous structure, and the IR may be the presence of hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, both analyzes giving the adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH<sub>PCZ</sub> of the adsorbent is 4.41, 4.02 and 7.10 respectively for AC H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH. The optimum adsorption conditions of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> were: pH: 5.0; mass of adsorbent: 4 g L<sup>-1</sup> and 40 min equilibration time. The models pseudo-second order and D-R suggested the predominance of chemisorption in the process. The highest removal efficiency was obtained in the initial concentrations, especially for adsorbing CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, with high rates of desorption to Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> and low desorption to Cr<sup>3+</sup>. The adjustment of the Langmuir and Freundlich adsorption suggested the occurrence of both, mono or multilayers adsorption. The thermodynamic study showed that the process was only spontaneous for Cd<sup>2+</sup> on 15 and 25 °C. The CA has the potential to increase the removal efficiency of Cd Pb and Cr, when chemically modified, particularly with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Keywords:** Bioadsorbents, biosorption, isothermas, metals, remediation.

## 1 INTRODUÇÃO

A liberação de elementos tóxicos no ambiente, frequentemente é provocada pelos impactos de atividades agrícolas e industriais. Metais oriundos de atividades antrópicas são frequentemente detectados em sedimentos, rio, lagos etc., provocando contaminação severa em compartimentos hídricos (PENG et al., 2009). A contaminação por metais em ambientes aquáticos é preocupante devido à sua toxicidade, abundância e persistência no ambiente e subsequente acumulação em habitats aquáticos, microorganismos, na flora e fauna aquática, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana no longo prazo (CHABUKDHARA e NEMA, 2012).

De acordo com Ahmaruzzaman (2011), a remoção de íons metálicos de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizado para a remoção de metais de água. No entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir volumes de lamas e baixa remoção de metais, ou serem de alto custo limitando o uso na prática (AHMARUZZAMAN, 2011).

O processo de adsorção é um dos métodos eficazes usados para remoção de metais tóxicos a partir de solução aquosa (ÖZACAR et al., 2008), na qual a procura por novos adsorventes está sendo focada nos biomateriais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (CUTTILAS-BARREIRO et al., 2014; QUINTÁNS-FONDON et al., 2016 a, b, c).

A agroindústria é uma das principais geradoras de resíduos com potencial adsorvente de diversos contaminantes. Dentre a diversidade de culturas presentes no território brasileiro que se enquadram neste quesito, há a cultura do açaí (*Euterpe oleraceae* M.), palmeira tropical nativa brasileira, encontrada nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. A principal produção do açaizeiro está voltada para sucos, sendo que neste processo, aproximadamente 80% do volume total dos resíduos gerados consiste do endocarpo ou caroço do açaí (PACHECO-PALENCIA et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2010).

Trabalhos tem apresentado resultados promissores no uso de biossorventes na remoção ou adsorção de metais como a torta de *Moringa oleifera* Lam. (GONÇALVES Jr. et al., 2013a; MENEGHEL et al, 2013a), torta de *Crambe abyssinica* Hochst (GONÇALVES Jr. et al., 2013b; RUBIO et al., 2013a, b), resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013), casca

da castanha de caju (COELHO et al., 2014), biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2016) e palha de trigo (COELHO et al., 2016).

Entretanto, segundo Peña-Rodríguez et al. (2010), visando aumentar o potencial sortivo de adsorventes naturais, por meio da formação de novos grupos funcionais na superfície do adsorvente, desta maneira, diversas pesquisas relatam a realização de modificações químicas em adsorventes principalmente de origem vegetal (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; SCHWANTES et al., 2015; SCHWANTES et al., 2016).

Resíduos de açaí *in natura* já foram estudados visando a remoção de metais de águas contaminadas (GONÇALVES Jr. et al., 2016). Entretanto, ainda são poucas as informações sobre a eficiência destes resíduos após modificações químicas. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do endocarpo do açaí modificado quimicamente para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes

Os adsorventes provenientes do caroço de açaí (*Euterpe Oleraceae* M.) foram obtidos no município de Curionópolis (PA) e transportados para o Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon. Os materiais foram secos a 60 °C durante 48 h. Logo após a secagem os materiais adsorventes foram peneirados em malhas de 14 e 65 mesh visando à padronização das partículas entre 0,212 a 1,40 mm e a obtenção do material *in natura*. As modificações químicas foram realizadas imergindo o adsovente *in natura* em soluções de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, na proporção de 1:10 (m/v) com agitação constante a 150 rpm durante 6 h a 60 °C. Em seguida os adsorventes modificados foram lavados em água ultrapura para retirada do excesso da solução modificante e foram secos a 60 °C até peso constante.

### 2.2 Caracterização dos materiais

Os elementos totais (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr) foram determinados por meio de digestão nitroperclórica (AOAC, 2005), seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama) utilizando-se curvas com padrões

certificados para todos os metais (GBC 932 AA).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE) e Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), na cidade de Londrina, Paraná.

A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva.

Os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes também foram determinados por meio de espectroscopia de infravermelho (IV), em um espectrômetro FTIR-8300 Fourier Transform (Shimadzu Infrared Spectrophotometer), na região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr. Para a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do adsorvente foram pesados 500 mg dos biossorventes e adicionadas 50 mL de solução aquosa de KCl a 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  em valores de pH inicial variando de 2,0 a 9,0; totalizando 8 amostras por adsorvente, que foram ajustados com soluções de HCl e NaOH (0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ). Após 24 h de agitação (200 rpm), os valores finais de pH foram obtidos pela variação de pH inicial ( $\Delta\text{pH}$ ) em função do pH inicial, sendo o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  correspondente ao ponto que atingir o valor nulo da variação do pH (MIMURA et al., 2010).

A fim de verificar a estabilidade térmica da massa dos adsorventes com o aumento da temperatura, foram realizadas análises térmicas, em um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer), onde as amostras foram aquecidas de 30 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

Com o objetivo de verificar a acessibilidade dos adsorvatos no interior dos adsorventes, foram determinadas da área superficial específica (ASE), volume e tamanho de poros dos materiais adsorventes utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 200  $^{\circ}\text{C}$ , sob vácuo, por aproximadamente 4 h, seguida da adsorção e dessorção de nitrogênio. A ASE e volume de 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 Análise multivariável da influência da massa e pH na sorção dos metais*

Para verificação das condições ideais de adsorção adotou-se o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 5 níveis de massa e pH foram testados, utilizando valores reais,

codificados e 3 repetições no valor central. Os testes de massa dos adsorventes e pH foram realizados com 5 quantidades crescentes (250,0, 396,4, 750,0, 1103,6, 1250,0 mg) e 5 condições de pH<sub>PCZ</sub> (3,0, 3,6, 5,0, 6,4 e 7,0), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) (Tabela 1). Esses valores de massa e pH foram combinados com volumes fixos de 50 mL contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de soluções monoelementares de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> preparados a partir de sais de nitrato de cádmio [Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], nitrato de chumbo [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e nitrato de cromo (III) [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]. Em seguida foram agitados durante 90 min em agitadores termostáticos (200 rpm à 25°C).

Tabela 1 – Valores reais e codificados para o planejamento do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR)

Ensaio	Variáveis			
	X <sub>1</sub>	Massa (mg)	X <sub>2</sub>	pH
1	-1	396.39	-1	3.6
2	1	1103.61	-1	3.6
3	-1	396.39	1	6.4
4	1	1103.61	1	6.4
5	0	750.00	0	5.0
6	-1.41	250.00	0	5.0
7	0	750.00	1.41	7.0
8	1.41	1250.00	0	5.0
9	0	750.00	-1.41	3.0
10	0	750.00	0	5.0
11	0	750.00	0	5.0
12	0	750.0	0	5.0

Condições experimentais: volume: 50 mL concentração de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>), tempo de agitação: 90 min, rotação: 200 rpm; temperatura: 25°C. X<sub>1</sub>: codificação para a variável massa; X<sub>2</sub>: codificação para a variável pH.

A partir dos valores obtidos de concentração final, foram construídos gráficos de superfície de resposta utilizando a quantidade adsorvida dos metais calculada pela Equação 1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

na qual:  $Q_{ads}$  é a quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa dos adsorventes (g),  $C_0$  corresponde à concentração inicial dos íon na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração do íon em solução (mg L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume de solução utilizado (L).

#### 2.4 Mecanismo cinético de adsorção

Com os resultados de massa e pH obtidos nos testes anteriores, foi determinado o tempo ideal do processo de sorção dos metais. Portanto, 200 mg dos adsorventes foram agitados em

12 intervalos de tempo diferentes (5, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min) contendo 50 mL de soluções monoelementares com 10 mg L<sup>-1</sup> dos metais em pH 5,0. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama e assim avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção utilizando os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula de acordo com as Equações 2, 3, 4 e 5 respectivamente (HO e McKAY, 1999; IBRAHIM et al., 2010; HAN et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

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

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

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

no qual,  $K_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) 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 (HO e McKAY, 1999).

$$Q_{eq} = A + B \text{Int} \quad (4)$$

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

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

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

## 2.5 Eficiência de adsorção e dessorção

As condições experimentais deste teste foram baseadas nos resultados de massa, pH e tempo obtido nos testes anteriores. Desta maneira, 200 mg de adsorventes contendo mais 50 mL

de 10 concentrações de solução monoelementar de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg) em pH 5,0 foram agitados por 40 min a 200 rpm e 25°C. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama. A  $Q_{\text{ads}}$  foi calculada conforme Equação 1 e a porcentagem de remoção dos metais calculada conforme a Equação 6:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (6)$$

na qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente,  $C_f$  é a concentração final do íon ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração inicial do íon na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A fim de verificar a capacidade de reutilização dos adsorventes os materiais adsorventes no processo foram separados da solução aquosa por meio de filtragem em papel filtro quantitativo e secados em estufa a 60 °C por 24 h. A massa do adsorvente obtida após a secagem juntamente com 50 mL de solução de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram agitados durante 40 min (200 rpm à 25°C) para seguida determinação das concentrações finais. A porcentagem de dessorção foi calculada por meio da Equação 7:

$$D = \left( \frac{C_{\text{eq(ads)}}}{C_{\text{eq(des)}}} \right) \times 100 \quad (7)$$

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

## 2.6 Isotermas de adsorção

A partir dos resultados obtidos, pelo teste de influência da concentração inicial, as isotermas de adsorção foram determinadas por modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e lineares de Dubnin-Radushkevich, respectivamente de acordo com as Equações 8, 9, 10, 11 e 12, sendo o erro padrão (EP) determinado pelo Método dos Mínimos Quadrados.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (8)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (9)$$

na qual:  $C_e$  e  $C_{eq}$  representam a concentração no equilíbrio e  $Q_e$  ou  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir  $K_L$  ou  $b$  e  $C_m$  refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir  $C_m$  está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  ou  $b$  com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (10)$$

na qual:  $C_{eq}$  ou  $C_e$  é concentração no equilíbrio e  $q_{eq}$  ou o  $Q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente;  $K_f$  e  $n$  são os dois parâmetros de Freundlich.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

no qual,  $Q_{eq}$  é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e ' $\varepsilon$ ' é o Potencial de Polanyi (Equação 8).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (12)$$

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 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) (DUBNIN e RADUSHKEVICH, 1947; NJOKU et al., 2011).

## 2.7 Influência da temperatura

Testes para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados. Para tanto 200 mg dos materiais adsorventes mais 50 mL da solução contendo 50  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , em pH 5,0 foram agitadas a 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55°C).

Com os resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) com o objetivo de avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo. Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 13 e 14 (SARI et al., 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

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

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização dos elementos químicos totais presentes no adsorvente encontra-se na Tabela 2. Pode se observar alteração na concentração de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe e Pb pelas soluções  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  que ocasionaram decréscimo na quantidade de elementos, modificando a estrutura e composição química do material adsorvente. Somente não foram detectados nos materiais, os teores de Cd e Cr acima dos limites de quantificação (LQ) do método utilizado.

Tabela 2 – Caracterização dos elementos químicos totais caroço de açaí (CA) *in natura*, modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	g kg <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>						
CA <i>in natura</i> *	4,39	9,01	0,98	5,53	15,50	172,13	80,07	< LQ	15,30	< LQ
CA NaOH	0,91	1,64	0,56	2,30	13,20	98,10	3,10	< LQ	9,60	< LQ
CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,70	1,43	0,24	4,20	10,40	2,10	< LQ	< LQ	11,70	< LQ
CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,26	1,53	0,38	5,30	14,10	78,20	6,20	< LQ	14,90	< LQ

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005 (g kg<sup>-1</sup>); Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg<sup>-1</sup>). \*Fonte: Gonçalves Jr. et al. (2016).

As microestruturas do CA *in natura* foram observadas nas ampliações de 160x, 1200x e 12,000x e dos adsorventes modificados nas resoluções de 50x, 400x e 1600x (Figura 1).

A superfície CA *in natura*, de acordo com as Figuras (1 a, b, c), apresenta aspecto fibroso, irregular com espaços vazios. Também é possível identificar estrutura laminar com fissuras e poros em sua superfície, essas características indicam condições favoráveis para a adsorção de íons metálicos (GONÇALVES Jr. et al., 2016).

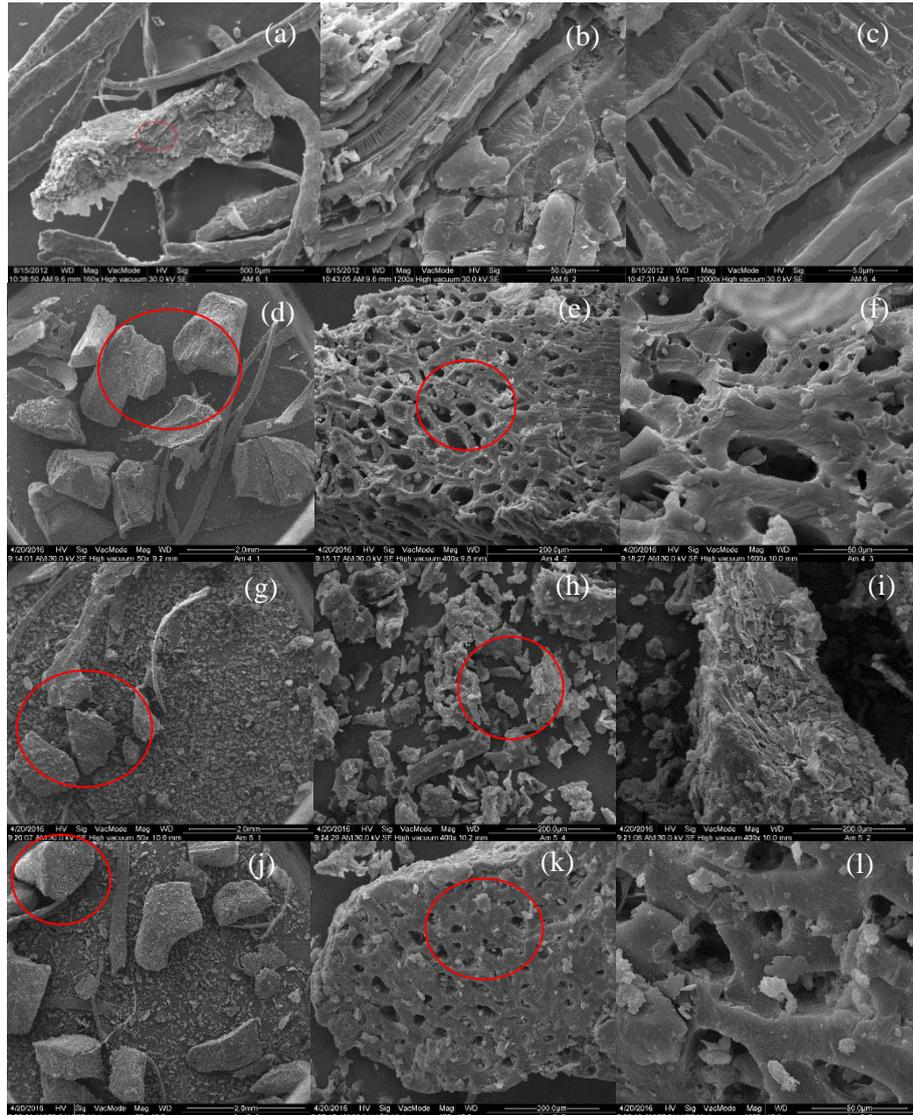


Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura para o caroço de açaí (CA) *in natura* com ampliação 160 (a), 1200 (b) e 12000 (c) (Fonte: GONÇALVES et al., 2016), e modificado quimicamente com  $H_2O_2$  com ampliação de 50 (d), 400 (e), 1600 (f) vezes,  $H_2SO_4$  com ampliação 50 (g), 400 (h), 400 (i) vezes,  $NaOH$  com ampliação de 50 (j), 400 (k) e 1600 (l) vezes.

Fonte: O autor.

Os aspectos morfológicos dos adsorventes modificados com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ , estão apresentados nas Figuras 2. Para o CA modificado com  $H_2O_2$  (Figuras 1 d, e, f) pode se observar uma heterogeneidade na superfície do adsorvente em formato de esponja, com cavidades em formato de poros criadas em virtude do poder oxidante do  $H_2O_2$ . O ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), devido a sua ação desidratante, configurou superfície irregular, heterogênea com muitas fissuras (Figuras 1 g, h, i).

O  $NaOH$  por ser uma base forte de alta solubilidade, ocasionou superfície irregular, heterogênea e com cavidades (Figuras 1 j, k, l). De fato, essas características obtidas auxiliam na adsorção de metais, devido a heterogeneidade da superfície dos adsorventes, sugerindo maior

área superficial específica para o processo. Alguns trabalhos foram realizados, como Wan Ngha e Hanafiah (2008), Schwantes et al. (2016) para elevar a eficiência de adsorção metais utilizando pré tratamento químico em adsorventes de origem vegetal agroindustrial, devido ao baixo custo agregado.

Os espectros de infravermelho para o adsorvente CA *in natura*, foram obtidos em estudos anteriores, na qual foram encontrados estiramentos vibracionais nas regiões de 3442, 2923, 1735, 1631, 1517, 1440, 1380, 1247, 771 e 667  $\text{cm}^{-1}$  na qual atribuíram respectivamente à presença de ligações O-H de grupos hidroxila (celulose, lignina) e água adsorvida na superfície do adsorvente, C-H dos grupos de alcanos e grupos carbonílicos (ligninas e holocelulose), ligações C-O (amidas e grupos carboxílicos), estiramento de C - O de fenóis e de ligações C-N. De acordo com Gonçalves Jr. et al. (2016) esses grupos favorecem o processo de adsorção de íons metálicos.

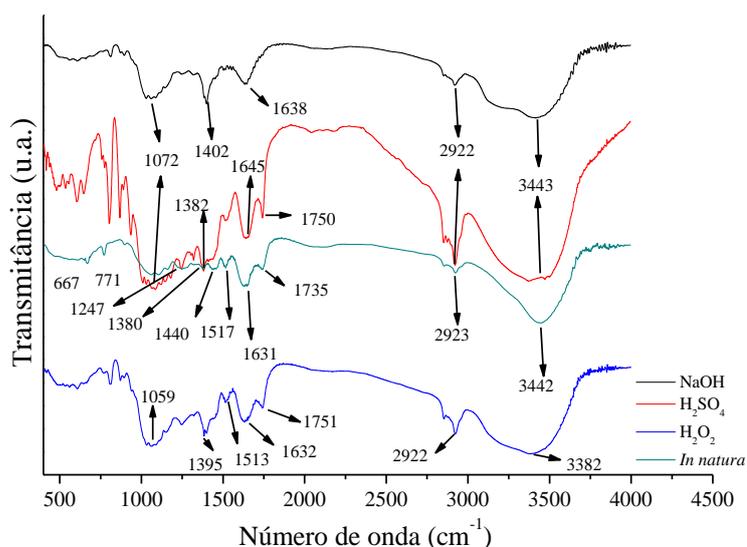


Figura 2 – Espectros de Infravermelho do CA *in natura* (GONÇALVES et al., 2016) e modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH.

Fonte: O autor.

Os espectros de infravermelho no intervalo de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  para os adsorventes modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH demonstram a presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente (Figura 2). Na Figura 2, observa-se que os materiais que receberam as soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH apresentaram estiramentos vibracionais na região de 3382 e 3443  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a ligações O-H de amins e amidas primárias, ácidos carboxílicos e hidroxílicas encontradas em ligninas, celulose e água (PAVIA et al., 2010).

Espectros na região de  $2922\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos às ligações C-H de grupos alcanos, ácidos alifáticos e aldeídos também foram encontrados nos três adsorventes modificados. Estes grupos já foram registrados em outros resíduos vegetais da agroindústria, como casca de castanha de caju (COELHO et al., 2014), torta de *Crambe abyssnica* H. (RUBIO et al., 2013a, b) torta de *Jatropha curcas* L. (NACKE et al., 2016).

A região de  $1750$  e  $1751\text{ cm}^{-1}$  das modificações com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $1632$ ,  $1645$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  respectivamente, podem estar relacionados às ligações C=O de aldeídos, cetonas, carbonilas, amidos, ácidos carboxílicos (SMIDT e MEISSL, 2007; PAVIA et al., 2010). O estiramento  $1513\text{ cm}^{-1}$  para a modificação com CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  refere-se a presença de esqueleto aromático na estrutura de lignina (SMIDT e MEISSL, 2007).

Os espectros nas regiões de  $1395$ ,  $1382$  e  $1402\text{ cm}^{-1}$  para CA  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  podem estar relacionados a ligações N-H de aminas (SMIDT e MEISSL, 2007; PAVIA et al., 2010). Os estiramentos na região de  $1059\text{ cm}^{-1}$  para CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$  para CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , podem estar relacionados a sulfóxidos de ligações S=O, C-OH de oligossacarídeos (MOVASAGHI et al., 2008; SMIDT e MEISSL, 2007).

A adsorção de íon metálicos está relacionada com a presença de grupos funcionais como lignina, álcoois, grupos carboxílicos, proteínas e carboidratos. Vários grupos funcionais do CA *in natura* mantiveram-se após os tratamentos com as soluções modificantes indicando a presença de lignina e celulose que fornecem sítios ativos para o processo de adsorção (Figura 2). Entretanto outros grupos também foram detectados, como sulfóxidos, ácidos carboxílicos e oligossacarídeos, podendo assim considerar que houve alteração da superfície do adsorvente,

Estudos realizados por Gonçalves Jr. et al. (2016), relatam que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do CA *in natura* é de 5,09. Entretanto, de acordo com a Figura 3, os resultados obtidos pelos testes de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  após o tratamento com as soluções modificantes, indicaram que houve alteração do ponto de carga zero para a CA  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , sendo respectivamente 4,41, 4,02 e 7,10. Esta alteração já era esperada, uma vez que a variação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi de acordo com poder de alcalinização ou acidificação de cada solução modificante, ocasionando na protonação, desprotonação ou hidroxilação dos grupos químicos do CA.

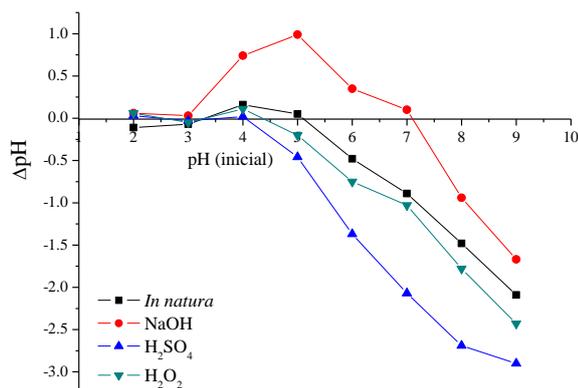


Figura 3 – Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do CA modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .  
Fonte: O autor.

Nestes casos, quando o pH da solução for  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo a adsorção de cátions metálicos como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Caso o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é eletropositiva, na qual íons  $\text{H}^+$  competem efetivamente com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície diminuindo a eficiência na adsorção.

As análises termogravimétricas (TG), foram realizadas para verificar o comportamento da perda de massa de CA após o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . As curvas de TG e DTG podem ser observadas na Figura 4.

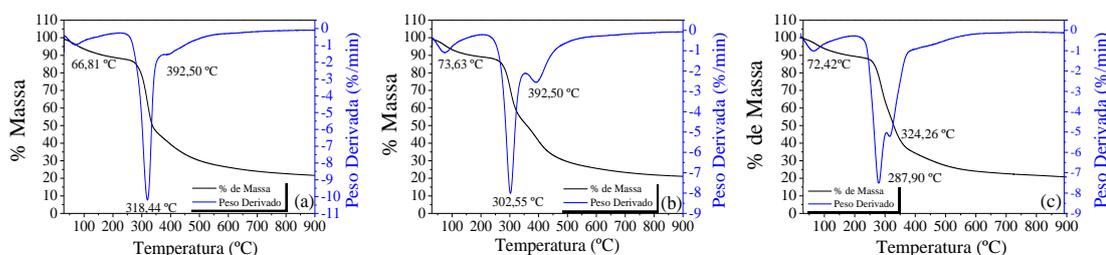


Figura 4 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) do CA modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b) e  $\text{NaOH}$  (c).

Fonte: O autor.

Para os adsorventes CA modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 4a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 4b) e  $\text{NaOH}$  (Figura 4c), a primeira perda de massa, relacionada à liberação de umidade absorvida pelos adsorventes e a água adsorvida, delimitada pela tensão superficial iniciou em temperatura mais baixa para o CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  (66,81 a 100 °C) do que para os demais adsorventes (CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 73,63 °C a 110 °C; CA  $\text{NaOH}$ : 72,42 e 100 °C), fato que pode ser explicado pelo poder oxidante deste agente modificante, entretando os adsorventes possuem estabilidade térmica iguais.

A curva na DTG relacionada a decomposição de hemicelulose, demonstra que a estabilidade térmica dos materiais, inicia a perda de massa a partir de 250 °C, 250 °C e 230 °C respectivamente para CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH. Entretanto, a celulose, principal decomposição dos adsorventes CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ocorreu à 318,44 °C e 302,55 °C, etapa onde se perde a maior massa, sendo a menor temperatura desta etapa observada para o CA NaOH (287,90 °C). A decomposição da lignina e outros compostos ocorreu acima de 392,50 °C para CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e acima de 324,26 °C para CA NaOH. A perda de massa total do adsorvente CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 75% em massa e de 80% para CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH (MELZER et al., 2013; MOREIRA et al., 2017).

Na Figura 5, são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de BET para CA modificado com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que são utilizadas para a determinação da Área Superficial Específica dos adsorventes modificados, bem como volume e diâmetro de poro.

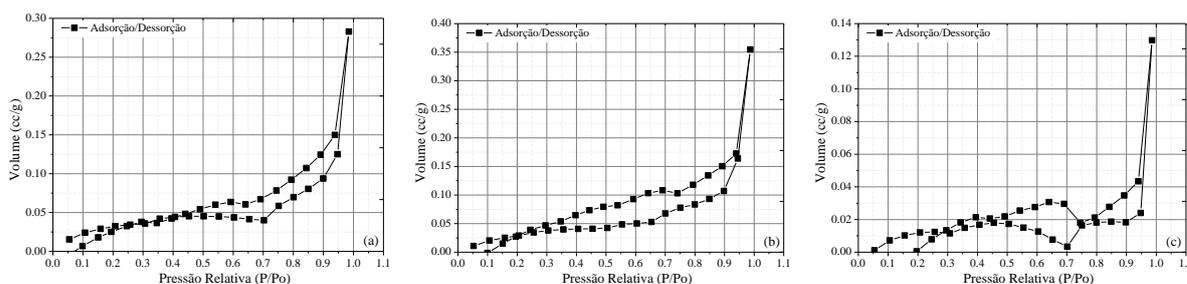


Figura 5 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para CA modificado quimicamente com NaOH (a), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c).

Fonte: O autor.

Pode-se observar uma isoterma de BET do tipo II, característica de sistemas não porosos ou pouco porosos. Nota-se na Figura 5, que os adsorventes modificados indicam uma adsorção com a concavidade negativa, representando a formação de monocamada, nesta etapa é necessário, demandando alta energia. Um segundo segmento convexo, refere-se a uma adsorção em multicamadas, envolvendo baixa energia (KHALFALOU I et al., 2003). Os parâmetros de área superficial específica, volume de poro e diâmetro de poro são apresentados na Tabela 3.

De acordo com a Tabela 3, a área superficial específica de adsorventes seguiu a sequência CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > CA NaOH > CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo os valores respectivamente de 0,5336, 0,1511 e 0,1396 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, esses valores são baixos quando comparados ao carvão ativado comercial com 894 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Merk®) e a minerais argila não silicatados como goethita 41,73 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e hematita 38,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (CESSA et al., 2009). O volume de poros em cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> foi de 5,268 e<sup>-4</sup>, 5,074e<sup>-4</sup> e 3,330e<sup>-4</sup> para a sequência CA NaOH > CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o diâmetro de

poros foi maior para CA NaOH (3,920 nm) > CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,909 nm) > CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,291 nm). Estes resultados demonstram que a adsorção pode ocorrer predominantemente de forma superficial, sendo baixa a possibilidade de ocorrer difusão intrapartícula.

Tabela 3 – Área superficial, volume e raio de poros do CA modificado quimicamente com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Parâmetros	--- CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ---	--- CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ---	---CA NaOH ---
Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	0,5336	0,1396	0,1511
Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	3,330e <sup>-4</sup>	5,074e <sup>-4</sup>	5,268 e <sup>-4</sup>
Diâmetro dos poros (nm)	3,909	3,291	3,920

Os resultados encontrados demonstram que os adsorventes foram efetivamente alterados, demonstrando que o processo de modificação em determinadas temperaturas, pode alterar a biomassa do CA de forma diferente, e conseqüentemente, poderão ser favoráveis ou não à adsorção de íons metálicos.

### 3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução

Em testes para verificar a eficiência e adsorção, o pH e massa adsorvente são importantes parâmetros para avaliar a capacidade de remoção de um adsorvente (YADLA et al., 2012). A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nesta etapa experimental.

Na Tabela 4 encontra-se os resultados da análise multivariável por meio do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), na qual pode-se otimizar o procedimento experimental e verificar a influência entre as variáveis estudadas na quantidade adsorvida dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre os adsorventes CA *in natura*, CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH, submetendo os dados obtidos à uma Análise de Variância (ANAVA) (Tabela 5).

Tabela 4 – Matriz do planejamento DCCR com triplicata no ponto central em seus valores codificados e reais médios da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) para adsorventes *in natura* e modificados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

Ensaio	Variáveis		----- Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Cd (II) -----				----- Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Pb (II) -----				----- Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Cr (III) -----			
	Massa (mg)	pH	CA <i>In natura</i>	CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CA NaOH	CA <i>In natura</i>	CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CA NaOH	CA <i>In natura</i>	CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CA NaOH
1	396,39	3,6	1,035	0,866	0,164	1,240	0,938	1,163	0,807	1,077	0,725	0,820	0,427	1,131
2	1103,61	3,6	0,408	0,396	0,066	0,435	0,334	0,437	0,294	0,351	0,313	0,343	0,165	0,417
3	396,39	6,4	0,663	1,077	0,347	1,157	0,685	1,225	1,025	1,065	0,771	1,162	0,805	0,659
4	1103,61	6,4	0,421	0,427	0,062	0,436	0,252	0,442	0,342	0,370	0,259	0,360	0,245	0,187
5	750,00	5,0	0,617	0,612	0,140	0,650	0,498	0,644	0,450	0,538	0,465	0,471	0,096	0,494
6	250,00	5,0	1,612	1,596	0,687	1,981	1,673	1,855	1,332	1,744	1,202	0,889	0,322	1,792
7	750,00	7,0	0,616	0,631	0,148	0,652	0,465	0,627	0,554	0,557	0,560	0,511	0,597	0,395
8	1250,00	5,0	0,367	0,379	0,056	0,386	0,279	0,386	0,261	0,310	0,325	0,316	0,058	0,243
9	750,00	3,0	0,502	0,391	0,070	0,659	0,465	0,458	0,239	0,556	0,072	0,000	0,000	0,637
10	750,00	5,0	0,610	0,622	0,143	0,651	0,480	0,640	0,429	0,542	0,506	0,457	0,047	0,506
11	750,00	5,0	0,616	0,593	0,152	0,653	0,505	0,646	0,425	0,538	0,487	0,467	0,052	0,520
12	750,00	5,0	0,590	0,595	0,121	0,650	0,486	0,641	0,428	0,525	0,493	0,483	0,042	0,505

Q<sub>ads</sub>: Quantidade adsorvida de íons metálicos em mg g<sup>-1</sup>. Condições experimentais: volume: 50 mL concentração de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>), tempo de agitação: 90 min, rotação: 200 rpm; temperatura: 25°C.

Tabela 5 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da massa do caroço de açaí (CA) *in natura*, CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH e pH na remoção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>

FV	GL	Cd (II)				Pb (II)				Cr (III)			
		CA <i>In natura</i>	CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CA NaOH	CA <i>In natura</i>	CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CA NaOH	CA <i>In natura</i>	CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CA NaOH
Massa (L)	1	1,04*	1,00*	294,35*	1,872	1,781	1,608*	0,056	0,0513*	11,48	2,903	0,114	3,824*
Massa (Q)	1	0,24*	0,19*	11,27	0,387	1,213	0,352*	0,452	0,139	9,91	0,426	3,651	0,187
pH (L)	1	0,02*	0,042	691,38*	1,81e <sup>-6</sup>	1,781	0,011	11,28*	2,14	1,66	23,87	38,34*	24,59*
pH (Q)	1	0,003 <sup>ns</sup>	0,024	279,36*	0,002	1,213	0,018	0,021	2,062*	0,05	5,341	31,911*	0,016
Massa x pH	1	0,009 <sup>ns</sup>	0,008	24,39	3,9 e <sup>-6</sup>	0,010	0,001	0,118	0,035*	0,44	1,238	0,338	0,369
Resíduos	6	0,002	0,009	20,189	0,0107	0,717	0,007	0,576	0,346	2,79	4,385	2,336	0,452
Total	11												

\*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010). <sup>ns</sup>Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear. Q: quadrática.

De acordo com a Tabela 5, houve diferença significativa ao nível de 5% de significância em todos os adsorventes entre as variáveis estudadas, exceto para os íons Pb<sup>2+</sup> pelo CA *in natura* e Cr<sup>3+</sup> pelo CA *in natura* e CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o mesmo pode-se observar pelos Gráficos de Pareto (Figuras 6). Em alguns casos houve diferença significativa para as variáveis massa e pH, como para os íons Cd<sup>2+</sup> pelo CA *in natura* (Figura 6a) e CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 6c) e Cr<sup>3+</sup> pelo CA NaOH (Figura 6j). Em outros casos houve diferença somente para as massas de adsorventes como os íons Cd<sup>2+</sup> pelo CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 6b) e Pb<sup>2+</sup> pelo CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 6f), ou somente entre os valores de pH da solução, como o íon Cr<sup>3+</sup> pelo CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 6k). Estes resultados demonstram que a capacidade de adsorção dos materiais modificados e do *in natura*, dependem da massa de adsorvente no meio, e do pH da solução.

Os gráficos de superfícies de resposta para a adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelos adsorventes CA *in natura*, CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH representados na Figura 7, são expressados pelas equações disponíveis na Tabela 6. De acordo com os resultados obtidos, as maiores Q<sub>eq</sub> ocorreram quando houve a menor disponibilidade de material adsorvente na solução contaminada, ou seja, 200 mg dos adsorventes *in natura* e modificados quimicamente, ou 4 g L<sup>-1</sup>, são necessários para obter a maior eficiência de adsorção, visto que quantidade maiores que essa, apresentaram alterações insignificantes. Inclusive 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 (RUBIO et al., 2013; KIRAN et al., 2013; COELHO et al., 2014).

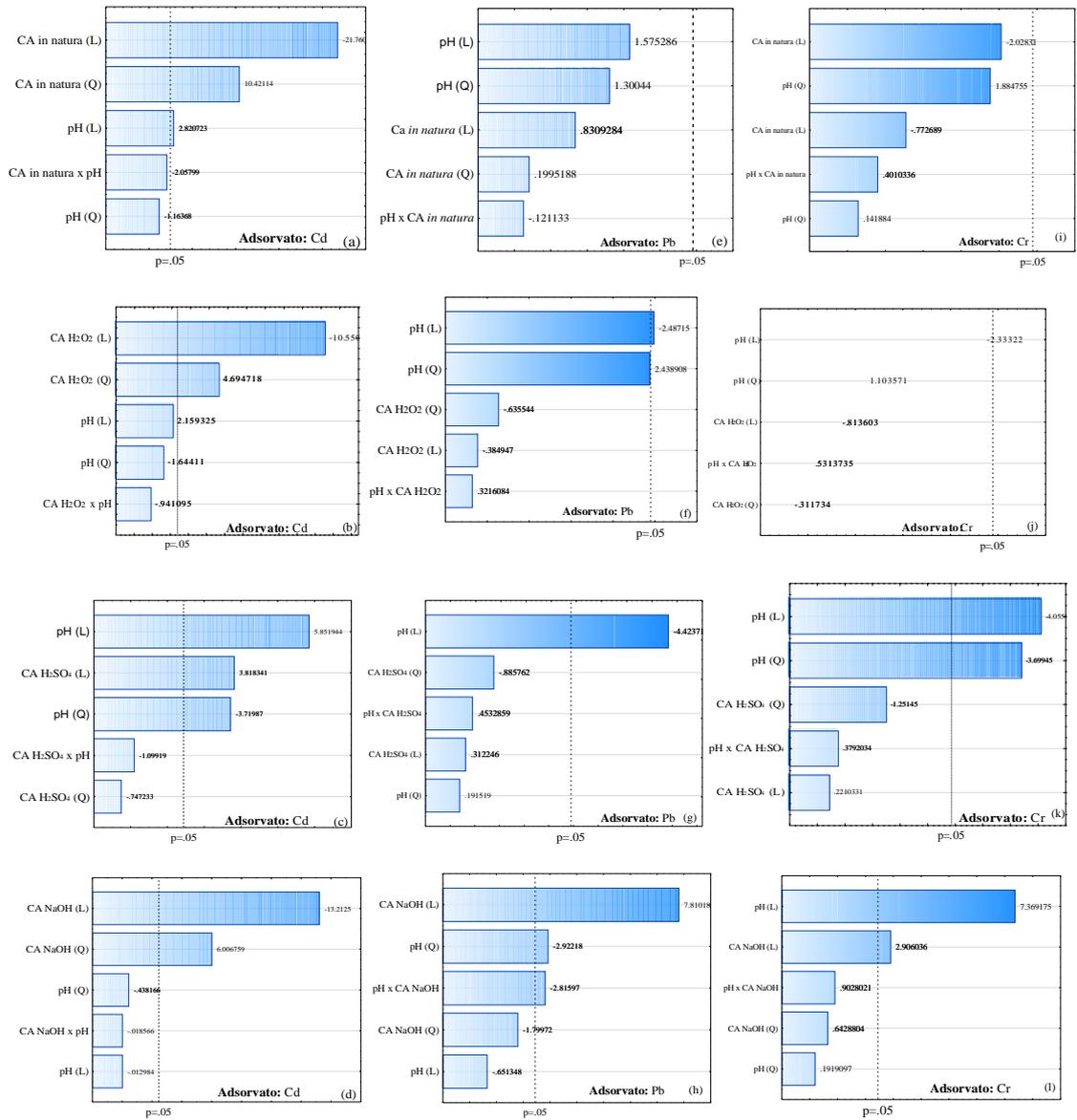


Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução na sorção de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l) sobre o caroço de açúcar (CA) *in natura*, modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH.

Fonte: O autor.

Nacke et al. (2016) e Gonçalves Jr. et al. (2016), estudaram a influência da massa de *Jatropha curcas* L. *in natura* e caroço de açúcar *in natura* na remoção de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, e obtiveram que 8 g L<sup>-1</sup> eram o suficiente para a remoção destes íons metálicos. Schwantes et al. (2015; 2016) realizaram a modificação química da torta de crumbe, e casca de mandioca com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH e obtiveram 200 mg como a quantidade ideal para a remoção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> em condição de pH 5,0.

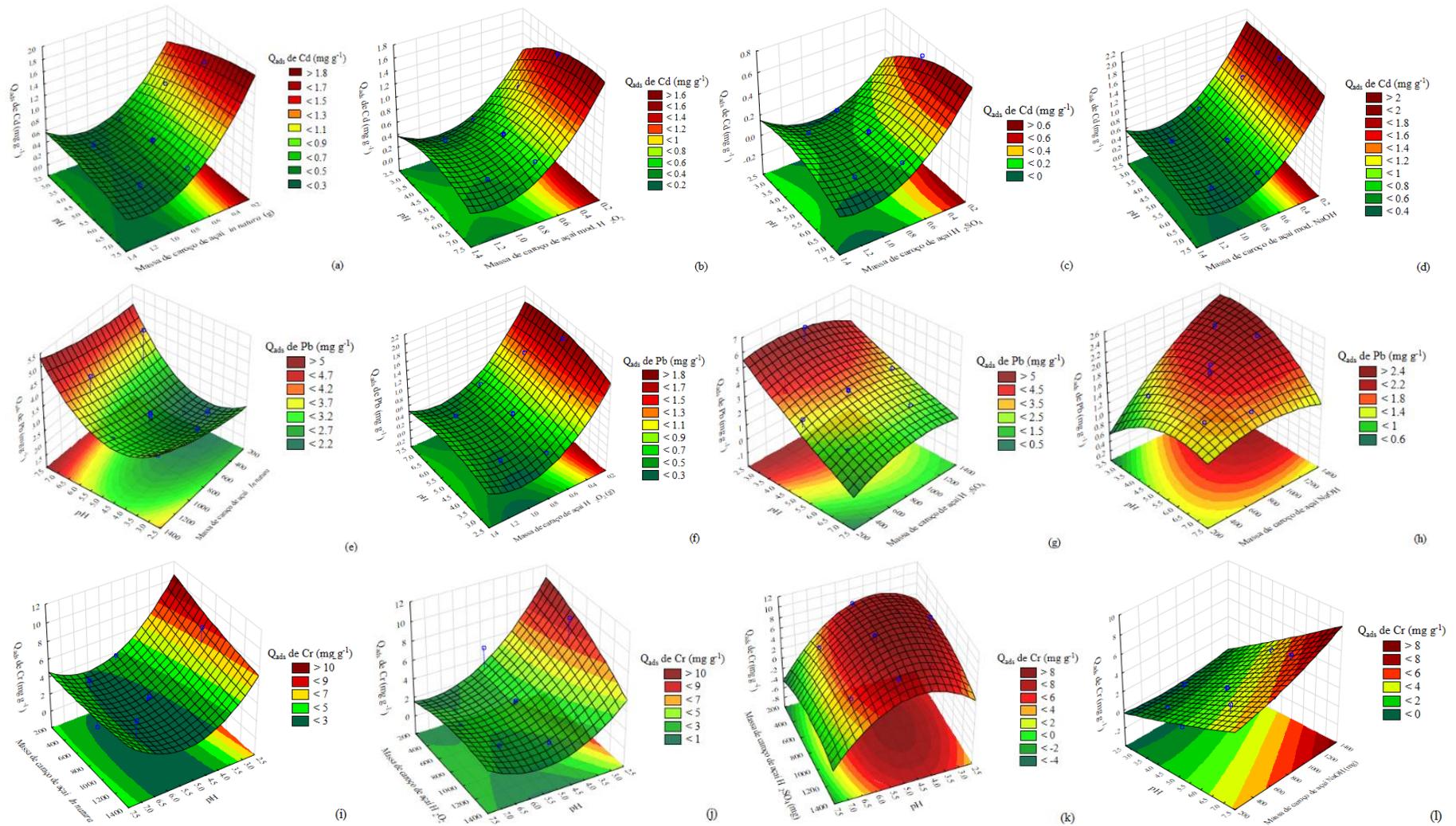


Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução pela quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l) sobre o caroço de açaí (CA) *in natura* (a), modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c) e  $\text{NaOH}$  (d). Fonte: O autor.

Tabela 6 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) dos metais  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  pelo CA *in natura* e modificado com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH nos testes de massa e pH

CA	$Q_{ads}$	$R^2$
	----- $Cd^{2+}$ -----	
<i>in natura</i> :	$2,069 + 0,1355x - 0,0298x^2 - 0,0037y + 0,0000012y^2 + 0,00019xy$	0,864
$H_2O_2$	$0,7820 + 0,4280x - 0,0308x^2 - 0,0026y + 0,0000014y^2 - 0,0000911xy$	0,961
$H_2SO_4$	$0,0085 + 0,2704x - 0,1739x^2 - 0,0011y + 0,00000076y^2 - 0,000094xy$	0,865
NaOH	$2,649 + 0,0743x - 0,01143x^2 - 0,0443y + 0,0000019y^2 + 0,0000424xy$	0,961
	----- $Pb^{2+}$ -----	
<i>in natura</i> :	$5,753 - 1,7633x + 0,2173x^2 + 0,00040y + 0,0000005y^2 - 0,00010xy$	0,448
$H_2O_2$	$1,7314 + 0,3188x - 0,0270x^2 - 0,00394y + 0,0000018y^2 - 0,000028xy$	0,978
$H_2SO_4$	$8,3212 - 1,3848x + 0,02872x^2 + 0,00169y - 0,0000021y^2 + 0,000343xy$	0,776
NaOH	$-1,59516 + 0,8204x - 0,0613x^2 + 0,00322y - 0,0000006y^2 - 0,00029xy$	0,695
	----- $Cr^{3+}$ -----	
<i>in natura</i> :	$26,3232 - 7,5633x + 0,6218x^2 - 0,0057y + 0,00000075y^2 + 0,00066xy$	0,579
$H_2O_2$	$24,71843 - 6,61449x + 0,45616x^2 - 0,00414y - 0,00000204y^2 + 0,00110xy$	0,569
$H_2SO_4$	$-12,5686 + 9,15875x - 1,1141x^2 + 0,00665y - 0,0000061y^2 + 0,00057xy$	0,836
NaOH	$-1,4854 + 0,50977x + 0,0256x^2 - 0,003y + 0,0000013y^2 + 0,000628xy$	0,914

CA: Carvão de açaí;  $Q_{ads}$ : Quantidade adsorvida ( $mg\ g^{-1}$ );  $R^2$ : coeficiente de determinação.

Yang et al. (2013) e Ercan e Aydin (2013), recomendam que para ensaios de adsorção, os testes sejam conduzidos em valores de pH de no máximo 5,0 pois em pH acima de 6,0, pode ocorrer a precipitação dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ , tornando-o indisponível para a adsorção. Pehlivan et al. (2009) e Feng et al. (2011), relataram que o Pb se apresenta na forma livre  $Pb^{2+}$  até pH 6,0 em condições mais alcalinas que estas, pode formar espécies hidroxílicas, tornando insolúvel, influenciando no resultado por ocasionar um decréscimo na quantidade adsorvida. Desta maneira, para fins de teste de adsorção, considerou-se pH 5,0 como ideal para os processos de remoção, mesmo este de maneira geral pouco influenciar na adsorção. Esse valor tende a favorecer os adsorventes CA  $H_2O_2$  e CA  $H_2SO_4$  por estar em condição de pH acima do  $pH_{PCZ}$  (Figura 3) destes materiais, aumentando a carga líquida negativa propícia para a adsorção de cátions.

### 3.3 Influência do tempo de contato e Avaliação do Mecanismo Cinético de adsorção

A Figura 8 apresenta o efeito do tempo de contato dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  respectivamente sobre os adsorventes CA  $H_2O_2$ , CA  $H_2SO_4$  e CA NaOH, evidenciando como a adsorção dos metais nos tempos de contato iniciais ocorre rapidamente e diminui lentamente conforme os tempos de contato aumentam, até que em 40 min de agitação ocorre o equilíbrio do processo de adsorção, apresentando variações insignificantes nos tempos seguintes. Neste caso, os sítios ativos do adsorvente se esgotaram, e a  $Q_{ads}$  de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  passaram a ser controlados pela velocidade de transporte do exterior para o interior dos sítios ativos das

partículas dos adsorventes, significando também que tempos maiores que 40 min, para os adsorventes estudados, podem ser inviáveis para a remoção de metais em larga escala. Somente o íon  $\text{Cr}^{3+}$  obteve um decréscimo da  $Q_{\text{ads}}$  sobre o CA NaOH após o tempo de equilíbrio.

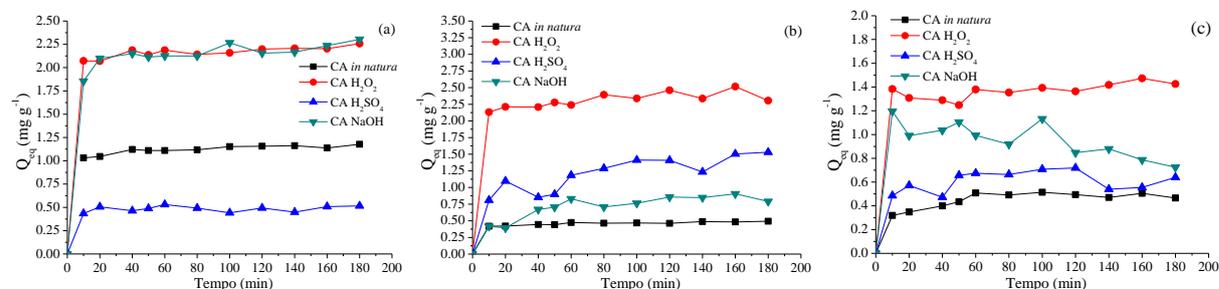


Figura 8 – Efeito do tempo de contato do CA *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b),  $\text{Cr}^{3+}$  (c).

Fonte: O autor.

A cinética de adsorção para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre os adsorventes modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH foi avaliada pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula (Tabela 7 e Figura 9).

De acordo com a Tabela 7, o modelo de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula não obtiveram bons ajustes aos dados experimentais, com valores de  $Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$  e  $Q_{\text{eq}(\text{calc.})}$  distantes entre si. Gonçalves Jr. et al. (2016), Nacke et al. (2016) e Coelho et al. (2014), estudaram a cinética de adsorção do CA *in natura*, *Jatropha curcas* e casca de castanha de caju, e respectivamente, constataram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , o mesmo ocorreu para os adsorventes torta de crambe e casca de mandioca modificados quimicamente estudados por Schwantes et al. (2015) e Schwantes et al. (2016).

Neste trabalho, ao se realizar as modificações químicas, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou bons ajustes somente para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , com valores de  $Q_{\text{eq}(\text{exp.})}$  e  $Q_{\text{eq}(\text{calc.})}$  próximos, porém para o  $\text{Pb}^{2+}$  não ocorreu o mesmo comportamento. Desta maneira, sugere-se que o comportamento cinético de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  segue o modelo de pseudo-segunda ordem, que de acordo com Feng et al. (2011), pode ocorrer a quimiossorção como o fator limitante do processo, que envolverá o compartilhamento de elétrons entre os metais e os adsorventes modificados.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $Q_{eq(exp.)}$ ) obtidos no estudo de adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  sobre o CA *in natura* e modificado com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich				
	$K_1$ ( $min^{-1}$ )	$Q_{eq(cal.)}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$Q_{eq(cal.)}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$	$A$ ( $mg\ g^{-1}\ h^{-1}$ )	$B$ ( $g\ mg^{-1}$ )	$R^2$		
Cd	<i>In natura</i>	-0,017	0,1590	0,948	0,4880	1,1700	0,999	-22,438	23,605	0,957	
	$H_2O_2$	-0,0980	0,2278	0,921	0,2002	2,2478	0,999	1,7315	0,0965	0,904	
	$H_2SO_4$	-0,0107	0,1276	0,755	0,7100	0,5006	0,986	0,2966	0,0375	0,388	
	NaOH	-0,0106	0,4473	0,800	0,1045	2,2937	0,997	1,5587	0,1383	0,910	
Pb	<i>In natura</i>	-0,011	0,0760	0,876	0,6920	0,4910	0,998	-17,155	45,683	0,933	
	$H_2O_2$	-0,2746	1,0610	0,821	635,6701	0,1019	0,959	1,7310	0,1490	0,876	
	$H_2SO_4$	-0,3116	0,8959	0,867	85,5662	0,0616	0,926	0,3163	0,2303	0,951	
	NaOH	-0,2347	0,5924	0,879	-5,9363	0,1549	0,966	-0,1311	0,1995	0,842	
Cr	<i>In natura</i>	-0,012	0,1570	0,622	0,9260	0,4930	0,994	-3,175	15,475	0,927	
	$H_2O_2$	-0,0079	0,1847	0,912	0,1525	1,5198	0,997	1,0869	0,0663	0,647	
	$H_2SO_4$	-0,0341	0,4974	0,793	28,2170	0,6001	0,943	0,2091	0,1064	0,792	
	NaOH	0,0069	0,1377	0,908	-0,1063	0,7446	0,969	1,6974	-0,1702	0,840	
<b>Difusão intrapartícula</b>											
	----- $K_{id}$ ----- ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$ )			----- $C_i$ ----- ( $mg\ g^{-1}$ )			----- $R^2$ -----			$Q_{eq(exp.)}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C		
Cd	<i>In natura</i>	-20,657	-111,524	-	22,460	105,952	-	0,865	0,984	-	1,120
	$H_2O_2$	0,0281	-0,013	0,0206	1,9587	2,2805	1,9656	0,075	-0,174	0,455	2,2571
	$H_2SO_4$	0,0548	0,0467	0,0234	0,2607	0,1649	0,1979	-	0,941	0,665	0,5305
	NaOH	0,0889	0,0468	0,0624	1,6208	1,7620	1,4527	0,604	0,542	0,876	2,3031
Pb	<i>In natura</i>	-36,000	-40,719	-	92,815	109,299	-	0,789	0,689	-	0,459
	$H_2O_2$	0,029	0,056	0,063	2,049	1,903	1,729	0,721	0,417	0,727	2,3128
	$H_2SO_4$	0,427	0,397	0,863	0,132	0,101	0,05	0,655	0,985	0,977	1,1929
	NaOH	-0,001	0,012	0,047	0,417	0,606	0,305	-0,934	0,155	0,766	0,6916
Cr	<i>In natura</i>	-8,715	68,145	-	34,005	-118,463	-	0,960	0,784	-	0,450
	$H_2O_2$	-0,024	-0,003	0,023	1,433	1,408	1,122	0,488	-0,777	0,401	1,4733
	$H_2SO_4$	-0,003	0,016	0,063	0,496	0,542	-0,213	-0,844	0,755	0,694	0,5974
	NaOH	-0,032	-0,056	-0,055	1,307	1,435	1,480	0,200	0,460	0,596	0,7250

$K_1$ : constante de velocidade de primeira ordem;  $Q_{eq}$ : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio;  $K_2$ : constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem;  $A$ : constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial;  $B$ : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção;  $R^2$ : coeficiente de determinação ajustado;  $K_{id}$ : constante de difusão intrapartícula;  $C_i$ : sugere a espessura do efeito da camada limite.

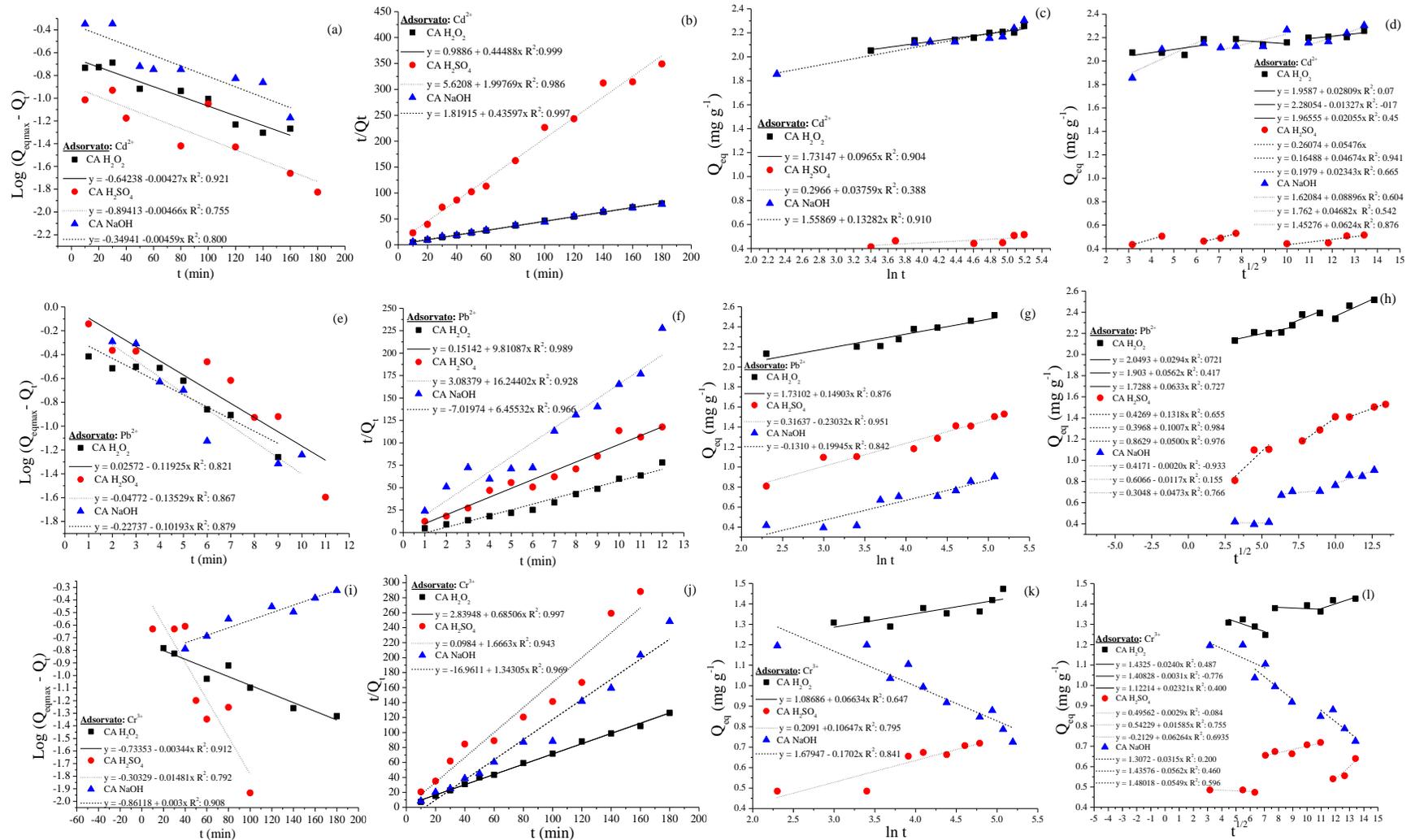


Figura 9 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a, e, i), pseudo-segunda ordem (b, f, j), Elovich (c, g, k) e difusão intrapartícula (d, h, l) para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  respectivamente, pelo CA modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Fonte: O autor.

### 3.4 Eficiência de adsorção e dessorção

A partir dos testes de influência da concentração inicial foi possível avaliar a eficiência de Adsorção (%) e Dessorção (%) dos cátions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  dos adsorventes: CA *in natura*, CA  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CA NaOH (Figura 10).

O comportamento da remoção dos íons metálicos foi influenciado pelas concentrações iniciais na solução. De acordo com a Figura 10, a eficiência de adsorção (%) dos metais, de maneira geral diminui com o aumento da concentração inicial. De acordo com Bhattacharya et al. (2006), este comportamento envolve a razão íon metálico/adsorvente, quando esta razão for baixa, a adsorção envolverá maiores sítios de energia. Conforme esta razão aumenta, os maiores sítios de energia são saturados e então começa a adsorção nos menores sítios de energia, resultando num decréscimo da eficiência de adsorção.

No caso do  $\text{Cd}^{2+}$  para CA *in natura*, CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e  $\text{Pb}^{2+}$  para CA  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a eficiência foi respectivamente de 73,2%, 74,7%, 71,2% e 78,8% nas concentrações iniciais. As maiores porcentagens de Dessorção foram obtidas para o  $\text{Cd}^{2+}$  para CA *in natura* e  $\text{Pb}^{2+}$  para CA *in natura*, CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com eficiência de 90,9%, 92,9%, 98,9% e 95,7% nas concentrações iniciais. O  $\text{Cr}^{3+}$  apresentou baixa dessorção pelos adsorventes estudados (Figura 10 i, j, k, l), o mesmo foi obtido pela torta de *Moringa oleífera* L. (MENEGHEL et al., 2013), torta de *Crambe abyssina* H. (RUBIO et al., 2013b), casca da castanha de caju (COELHO et al., 2014), cascas de mandioca *in natura* (SCHWANTES et al., 2015), de acordo com os autores, baixos valores de dessorção são mais um forte índice de que este metal é adsorvido por ligações químicas (quimissorção), o que impossibilita o seu reuso em novos ciclos sortivos.

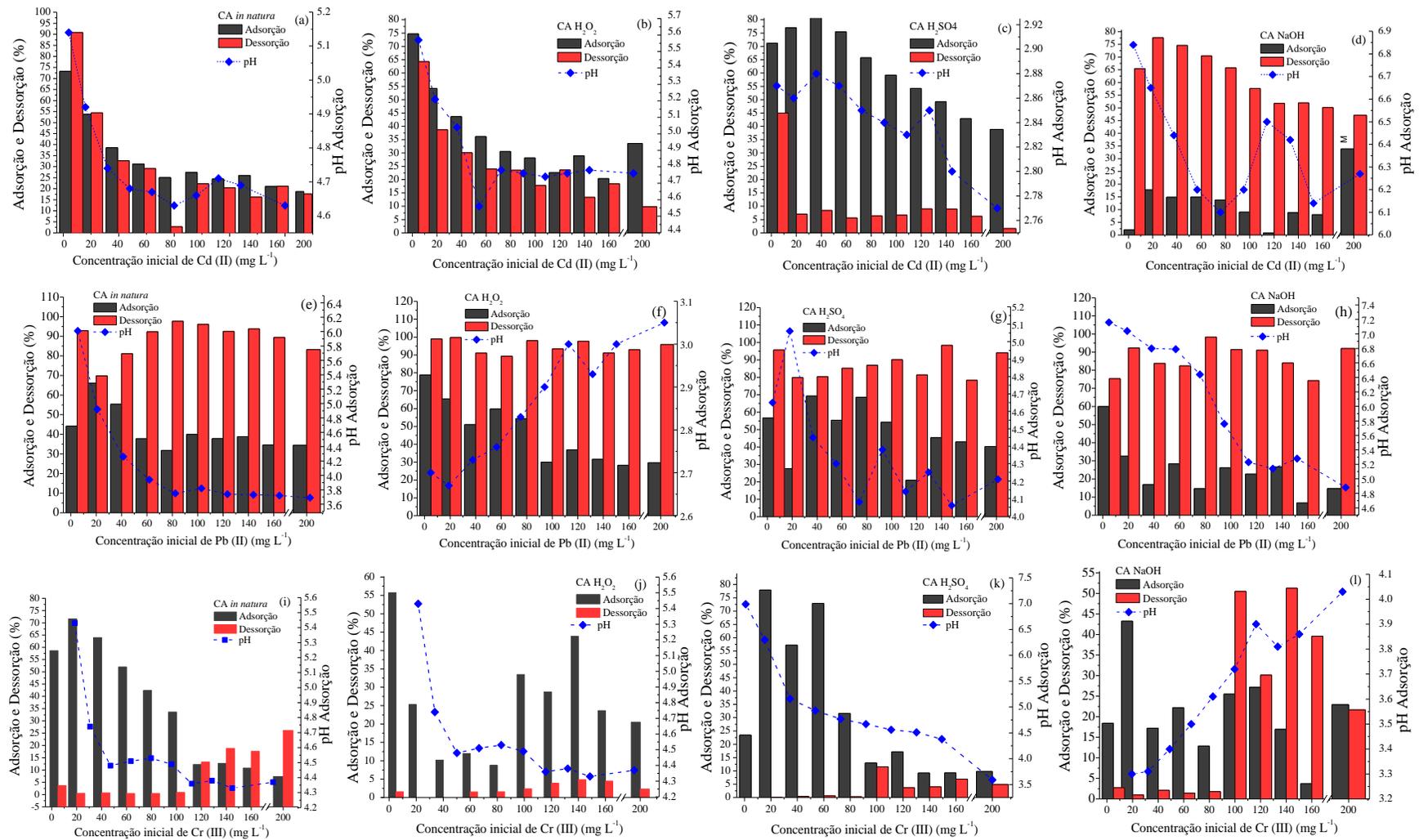
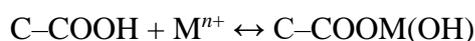


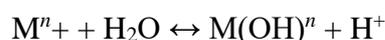
Figura 10 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l), respectivamente, pelo CA *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Fonte: O autor.

De maneira geral, os adsorventes modificados comparados ao adsorvente *in natura* apresentaram maior eficiência de adsorção, o que é positivo, por ser tratar de um simples tratamento de baixo custo, que pode elevar a capacidade de adsorção de adsorventes gerados pela agroindústria que também são de baixo custo e ainda de alta disponibilidade (COELHO et al., 2014; SCHWANTES et al., 2014; SCHWANTES et al., 2016).

De acordo com a Figura 10, pode se observar que na maioria dos casos ocorreu a uma acidificação do pH após o processo de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , sendo os adsorventes modificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que apresentaram maior acidificação do meio. Entretanto, para a adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  para CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Cr}^{3+}$  para CA NaOH, houve uma ligeira alcalinização do meio, o primeiro geralmente está relacionado a troca iônica (física) e o segundo a quimissorção, estes dados demonstram que os mecanismos que atuam sobre o processo de adsorção são complexos. A alteração do pH, pode ocorrer devido à interação de troca de iônica na solução. A superfície de biossorventes, apresentam carga negativa, devido a presença de grupos funcionais orgânicos, como carboxílicos ou hidroxílicos (MOHAN e PITTMAN, 2007; BARTCZAK et al., 2015), que são capazes de participar da troca iônica da seguinte maneira:



Podendo formar também espécies hidrolisadas:



### 3.5 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em classes e subgrupos conforme proposto por Giles et al. (1960). Desta maneira, as isotermas dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo CA modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH (Figura 11) puderam ser classificadas na classe “L” pois o seu comportamento sugere a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração (GILES et al., 1960).

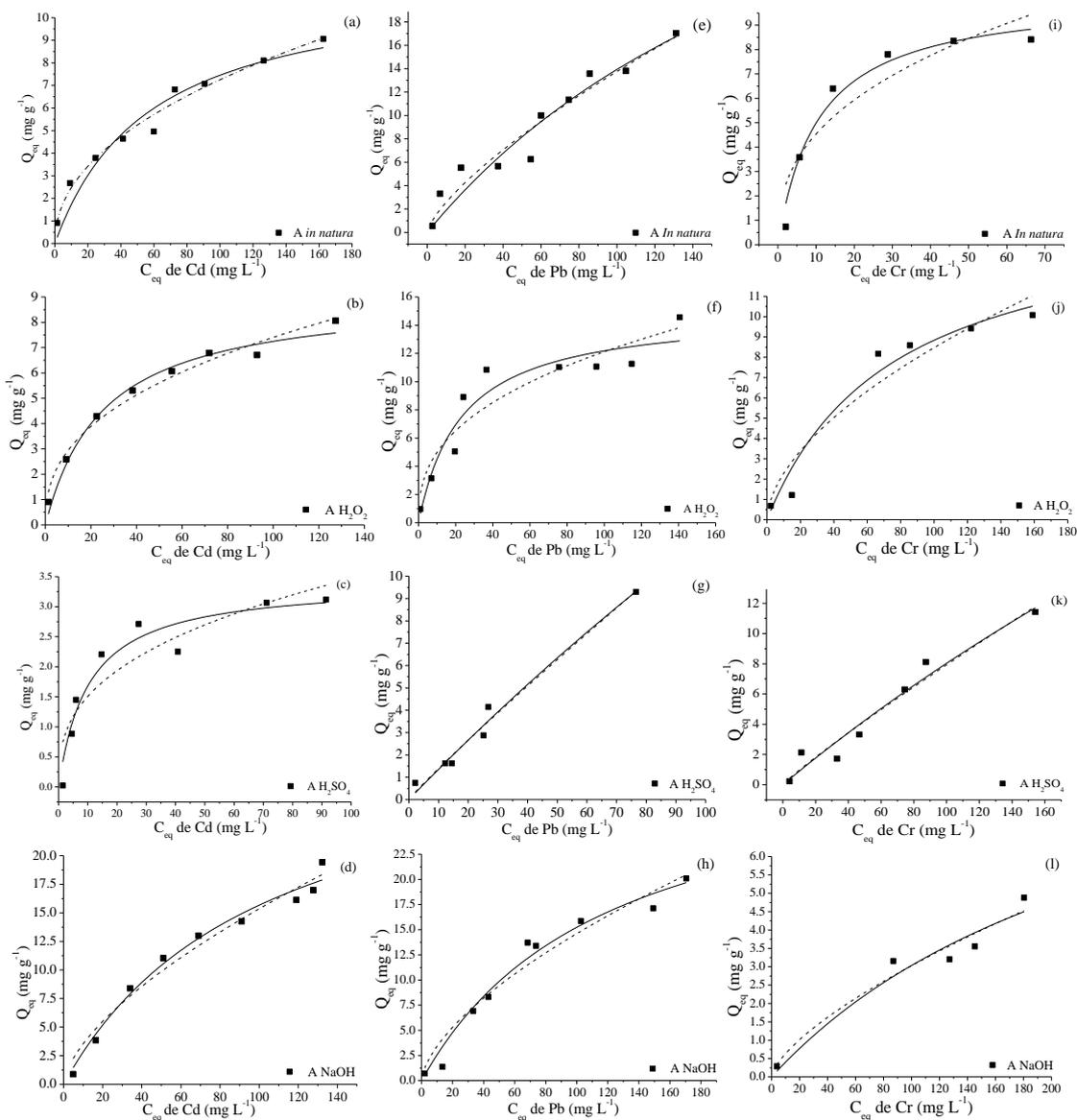


Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l), respectivamente, pelo CA *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH.

Esse formato convexo apresentado pelas isotermas de adsorção, são favoráveis, demonstrando uma tendência ao equilíbrio pela saturação dos sítios ativos dos materiais adsorventes, corroborando com a teoria de monocamadas de Langmuir, que permite inferir a capacidade máxima de adsorção (MONTANHER et al., 2005; FOO e HAMEED, 2010). Os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  adsorvidos pelo CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 10 “g” e “k”) apresentaram comportamento específico do subgrupo “2” da classe “L”, indicando a saturação da superfície em que os íons  $\text{Cr}^{3+}$  tem maior preferência pela superfície do adsorvente do que pelas moléculas já adsorvidas (GILES et al., 1960). Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, foram obtidos por modelos lineares de acordo com a Figura 12.

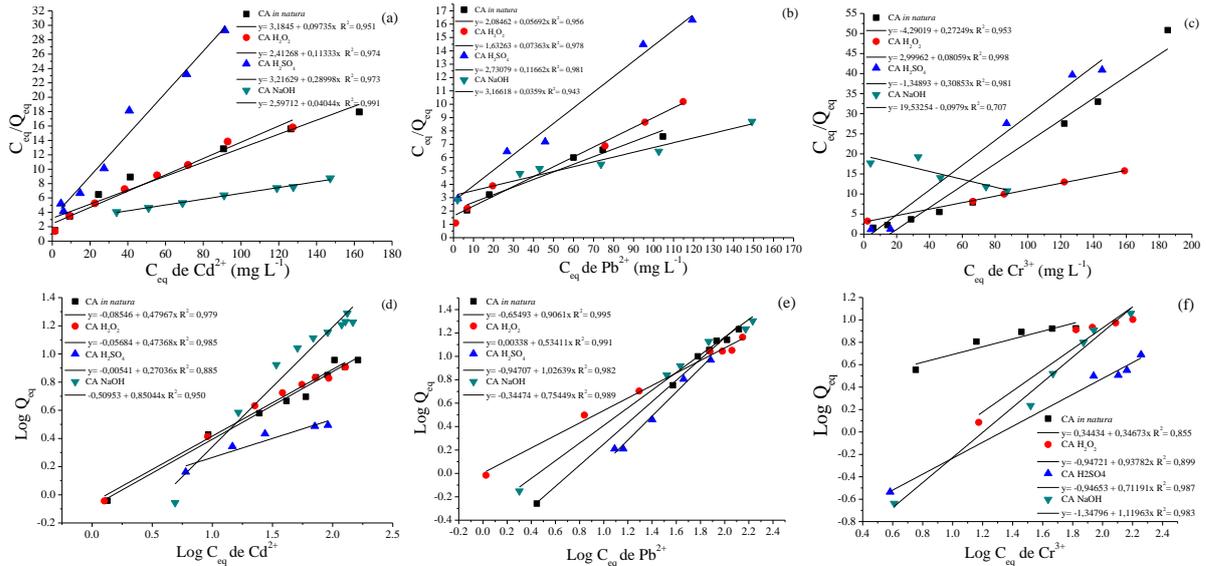


Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes: CA *in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH por Langmuir para Cd<sup>2+</sup> (a), Pb<sup>2+</sup> (b), Cr<sup>3+</sup> (c) e Freundlich para Cd<sup>2+</sup> (d), Pb<sup>2+</sup> (e) e Cr<sup>3+</sup> (f).

Fonte: O autor.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich para a adsorção dos metais Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelo CA *in natura* e modificado quimicamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH mostraram ser satisfatórios, como pode-se observar pelos valores de R<sup>2</sup> (Tabela 8), exceto para os íons Cr<sup>3+</sup> sobre CA NaOH para Langmuir e CA *in natura* e CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para Freundlich. De acordo com Gonçalves Jr. et al. (2012), neste caso existem mais de um tipo de sítio de adsorção interação, resultando na ocorrência de adsorção em tanto mono como em multicamadas. O parâmetro R<sub>L</sub> de Langmuir considera favorável no processo de adsorção os valores que apresentarem entre 0 < R<sub>L</sub> < 1 (SUN et al., 2013), como é observado neste estudo (Tabela 8).

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich relacionados a adsorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre o caroço de açaí (CA) *in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

		----- Constantes de Langmuir -----						---- Constantes de Freundlich ----				
		Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	EP	b ou K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	EP	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	EP	n	EP	R <sup>2</sup>
Cd <sup>2+</sup>	<i>in natura</i>	10,2722	0,7763	0,3100	0,0089	0,015	0,951	0,8214	0,0394	2,085	0,0230	0,979
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,8238	0,4551	0,2734	0,0068	0,017	0,975	0,8773	0,0346	2,111	0,0216	0,985
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,4485	0,9412	0,9329	0,0196	0,005	0,973	0,9876	0,0719	3,699	0,0478	0,885
	NaOH	24,7280	01521	0,1050	0,0015	0,045	0,991	0,3094	0,1165	1,176	0,0647	0,991
Pb <sup>2+</sup>	<i>in natura</i>	17,5686	0,3882	0,1187	0,0060	0,040	0,956	0,2213	0,0434	1,104	0,0247	0,995
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,5814	0,3374	0,1202	0,0048	0,039	0,978	1,0078	0,0329	1,872	0,0201	0,991
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,5749	0,5694	0,3185	0,0078	0,015	0,981	0,1130	0,1001	0,974	0,0681	0,982
	NaOH	27,8552	0,3241	0,1137	0,0039	0,042	0,943	0,4521	0,0617	1,325	0,0354	0,989
Cr <sup>3+</sup>	<i>in natura</i>	3,6699	2,2296	-1,1690	0,0042	0,953	0,953	2,2097	0,0994	2,884	0,0698	0,855
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,4085	0,1335	0,2417	0,0013	0,020	0,998	0,1129	0,2906	1,066	0,1547	0,899
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,2412	1,9826	0,4162	0,0208	0,012	0,981	0,1131	0,0749	1,405	0,0392	0,987
	NaOH	-10,214	1,7193	-1,9122	0,0299	-0,02	0,707	0,0449	0,1123	0,893	0,0657	0,983

Q<sub>m</sub>: capacidade máxima de adsorção; b ou K<sub>L</sub>: constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R<sub>L</sub>: constante de Langmuir; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; K<sub>f</sub>: relacionado com a capacidade de adsorção; n: relacionado com a heterogeneidade do sólido; EP: erro padrão.

A maior  $Q_m$  do CA para o  $Cd^{2+}$  seguiu a sequência CA NaOH > CA *in natura* > CA  $H_2O_2$  >  $H_2SO_4$ , com valores de 24,7280, 10,2722, 8,8238 e 3,4485  $mg\ g^{-1}$ . Esses resultados corroboram com aqueles encontrados pelas isotermas (Figura 11). A elevada adsorção do  $Pb^{2+}$  sobre a CA *in natura* e modificado quimicamente, seguiu a sequência: CA NaOH (27,8552  $mg\ g^{-1}$ ) > CA *in natura* (17,5686  $mg\ g^{-1}$ ) > CA  $H_2O_2$  (13,5814  $mg\ g^{-1}$ ) > CA  $H_2SO_4$  (8,5749  $mg\ g^{-1}$ ), também corroboram com aqueles encontrados pelas isotermas (Figura 11). Segundo Krishnami et al. (2008), o  $Pb^{2+}$  possui forte afinidade com os grupos carboxílicos presentes no adsorvente, o que pode explicar a elevada  $Q_m$  obtida em relação aos demais íons. A sequência de  $Q_m$  para o íon  $Cr^{3+}$  foi maior para CA  $H_2O_2$  > CA *in natura* > CA  $H_2SO_4$ , sendo respectivamente 12,4085, 3,6699 e 3,2412  $mg\ g^{-1}$ .

O parâmetro  $b$  ou  $K_L$  expressa a força de interação entre o adsorvente e o adsorvato, os baixos valores de  $b$  (Tabela 8), demonstram baixa energia de ligação entre os íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  e o CA *in natura* e modificado quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH, ou seja, baixa afinidade/seletividade da interação metal-ligante, sugerindo que esses íons são liberados facilmente na solução.

A reatividade dos sítios ativos do adsorvente pode ser expressa pelo parâmetro  $n$  de Freundlich, que está relacionada com heterogeneidade do sólido. Como pode-se observar neste trabalho, estiveram acima de 1 ou próximo a esse valor. Quando os valores de  $n$  são próximos a 1, há um forte indício da presença de sítios altamente energéticos, como observado pelo  $Pb^{2+}$   $H_2SO_4$  e  $Cr^{3+}$  sobre o CA NaOH. Estes valores também podem sugerir a ocorrência de adsorção cooperativa, na qual, envolvem fortes interações entre as moléculas do próprio adsorvato, porém quando  $n > 1$ , não refletem um bom ajuste, por falta de sentido físico, algo que não foi observado neste trabalho, sendo mais um indicativo de bom ajuste (KHEZAMI e CAPART et al., 2005; SKOPP, 2009)

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), obtido nesta pesquisa por modelo linear, é um ótimo parâmetro que descreve as isotermas de adsorção de sistemas com íons individuais sendo que o mesmo foi aplicado neste trabalho (Tabela 9) para verificar se a natureza do processo de adsorção é física ou química (ABD EL-LATIF e ELKADY, 2010).

Tabela 9 – Parâmetros do modelo linear matemáticos de Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre o caroço de açaí (CA) *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH

	CA <i>in natura</i>	CA $\text{H}_2\text{O}_2$	CA $\text{H}_2\text{SO}_4$	CA NaOH	CA <i>in natura</i>	CA $\text{H}_2\text{O}_2$	CA $\text{H}_2\text{SO}_4$	CA NaOH	CA <i>in natura</i>	CA $\text{H}_2\text{O}_2$	CA $\text{H}_2\text{SO}_4$	CA NaOH
	-----Cd-----				-----Pb-----				-----Cr-----			
<i>Qd</i>	0,000	$0,2e^{-3}$	0,00037	0,0021	0,000	0,0003	0,00046	0,0007	0,000	$6e^{-05}$	0,00027	0,0044
<i>E</i>	12,328	10,624	13,2686	7,3721	9,704	10,292	10,0707	8,5436	16,440	13,921	15,2854	6,5288
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,798	0,9967	0,9977	0,9807	0,841	0,9954	0,9623	0,9421	0,838	0,7813	0,2527	0,8264

*Q<sub>d</sub>*: capacidade máxima de adsorção; *E*: energia média de sorção; *R*<sup>2</sup>: coeficiente de determinação.

Segundo Wan Ngah e Hanafiah (2008), a energia média de sorção (*E*) e D-R está envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Caso o valor de  $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , há o predomínio de adsorção química no sistema, entretanto, se  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  a natureza do processo é física. Neste caso, na Tabela 9, pode se afirmar que houve a predominância de adsorção química dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  sobre os adsorventes modificados CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e para  $\text{Pb}^{2+}$  sobre o adsorvente CA  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CA NaOH e adsorção física para  $\text{Cd}^{2+}$  sobre CA NaOH. O íon  $\text{Cr}^{3+}$  não apresentou bons ajustes sobre os adsorventes modificados pois os valores de *R*<sup>2</sup> demonstraram-se distante de 1.

### 3.6 Termodinâmica de adsorção

A natureza do processo de adsorção pode ser avaliada pelos parâmetros termodinâmicos (SENTHILKUMAR et al., 2012). Como pode se observar na Tabela 10, o valor de  $\Delta G$  para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre a CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , foi positivo em todas as temperaturas estudadas, sugerindo que o processo neste caso é espontâneo e favorável. O contrário foi observado para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  sobre CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre o CA NaOH. Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre CA NaOH e para  $\text{Pb}^{2+}$  sobre CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH o sistema apresentasse espontâneo nas temperaturas de 15 e 25°C, tornando-se negativo nas temperaturas superiores.

De acordo com WAN NGAH e FATINATHAN (2010), quando os valores de entalpia ( $\Delta H$ ) forem positivos o sistema é endotérmico, como observado para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Já os valores negativos de  $\Delta H$  para o  $\text{Cr}^{3+}$  mostram que o processo para este metal foi exotérmico (Tabela 10). Os resultados da Tabela 10 ainda demonstram valores de  $\Delta H$  superiores a  $40 \text{ KJ mol}^{-1}$ , sugerindo possível quimissorção para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $112,31 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), e para  $\text{Pb}^{2+}$  CA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $152,7 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) e CA NaOH ( $42,9 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) e fisiossorção para  $\text{Cd}^{2+}$  sobre CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CA NaOH,  $\text{Pb}^{2+}$  CA  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em todos os adsorventes modificados (MIMURA et al., 2010).

Tabela 10 – Valores de  $Q_{eq}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  sobre o caroço de açai (CA) *in natura* e modificado quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH

Temp. °C	----- $Cd^{2+}$ -----					----- $Pb^{2+}$ -----					----- $Cr^{3+}$ -----					
	$Q_{eq}$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$R^2$	$Q_{eq}$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$R^2$	$Q_{eq}$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$R^2$	
CA <i>in natura</i>	15	3,01	-0,003			2,22	-0,010				0,52	0,013				
	25	3,44	-0,003			2,07	-0,010				0,55	0,014				
	35	3,52	-0,004	$8,13e^{-6}$	0,011	0,990	2,04	-0,010	$5,20e^{-6}$	0,034	0,92	0,58	0,014	-6,68	0,046	0,963
	45	3,55	-0,004				2,03	-0,011				0,59	0,015			
	55	3,67	-0,004				2,03	0,011				0,60	0,015			
CA $H_2O_2$	15	4,97	4,3			0,72	-3,2				6,8	1,6				
	25	5,38	4,4			5,31	-4,5				7,5	2,2				
	35	4,79	4,4	2,35	-6,75	0,983	9,86	-5,7	32,9	125,5	0,986	7,2	2,8	-15,9	-60,8	0,972
	45	5,38	4,5				5,28	-7,0				5,8	3,4			
	55	5,37	4,6				2,53	-8,2				5,9	4,0			
CA $H_2SO_4$	15	0,72	9,7			7,22	9,7				3,6	4,7				
	25	3,91	6,1			8,28	4,8				4,1	5,4				
	35	6,92	2,5	112,31	356,4	0,967	10,16	-0,2	152,7	496,3	0,987	3,1	6,1	-15,3	-69,6	0,724
	45	0,66	-1,0				0,46	-5,2				3,1	6,8			
	55	0,10	-4,6				6,42	-10,1				3,8	7,5			
CA NaOH	15	9,68	0,5			11,68	2,7				11,3	-2,3				
	25	9,80	0,1			11,05	1,3				11,7	-2,8				
	35	9,08	-0,4	13,87	46,3	0,997	12,27	-0,1	42,9	139,8	0,388	11,7	-3,3	12,5	51,5	0,965
	45	11,01	-0,8				10,22	-1,5				11,9	-3,9			
	55	10,71	-1,3				11,36	-2,9				11,4	-4,4			

$Q_{eq}$ : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ );  $\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs ( $KJ\ mol^{-1}$ );  $\Delta H$ : variação da entalpia ( $KJ\ mol^{-1}$ );  $\Delta S$ : variação da entropia ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ).

Em caso de valores positivos de entropia ( $\Delta S$ ), como observado para  $Cd^{2+}$  CA  $H_2SO_4$  e CA NaOH,  $Pb^{2+}$  em todos os adsorventes modificados e  $Cr^{3+}$  para CA NaOH (Tabela 10), sugere-se que há uma desordem do sistema. Nestes casos, segundo RAO e KHAN (2009), há um aumento na desordem da interface sólido-solução, indicando um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons metálicos.

## 4 CONCLUSÃO

De maneira geral os adsorventes provenientes de caroço de açaí modificados quimicamente com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, demonstraram diferenças entre a presença de elementos químicos, morfologia, porosidade, ponto de carga zero, exceto para estabilidade térmica.

Os espectros de infravermelho (IR) demonstraram a existência de grupos funcionais aniônicos (carboxílico, hidroxilas e aminas) com diferenças na estrutura para os adsorventes modificados CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como esqueleto aromático na estrutura da lignina, e a presença de oligossacarídeos para CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH.

A variação do pH pouco influenciou nos testes de adsorção e a massa de 200 mg e tempo de equilíbrio foi em 40 min demonstraram as melhores taxas de adsorção em todos os casos.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula não se ajustaram aos dados experimentais, somente houve ajuste pelo modelo de pseudo-segunda, sugerindo quimissorção.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich para a adsorção dos metais Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelo CA *in natura* e modificado quimicamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH mostraram ser satisfatórios, exceto para os íons Cr<sup>3+</sup> sobre CA NaOH para Langmuir e CA *in natura* e CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para Freundlich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) apresentou sugeriu a ocorrer a predominância de quimissorção, segundo seus valores de energia média de sorção (*E*) para a adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup> sobre os adsorventes estudados CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para o Pb<sup>2+</sup> houve quimissorção para CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CA NaOH e adsorção física para Cd<sup>2+</sup> sobre CA NaOH. Já o Cr<sup>3+</sup> não se ajustou bem ao modelo de D-R.

O caroço de açaí apresentou maior eficiência de remoção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de água, em comparação a CA *in natura*, ao ser modificada com NaOH e na remoção do íon Cr<sup>3+</sup> os resultados foram melhores após a modificação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-LATIF, M. M.; ELKADYM M. F. Equilibrium isotherms for harmful ions sorption using nano zirconium vanadate ion exchanger. **Desalination and Water Treatment**, v. 255, n.1-3, p.21-43, mai. 2010.

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, n. 1-2, p. 36-59, ago. 2011.

BARTCZAK, P.; NORMAN, M.; KLAPSZEWSKI, L.; KARWANSKA, N.; KAWALEC, M.; BAVZYNSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; ZARDTA, J.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T. Removal of nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 1-14, 2015.

BHATTACHARYA A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 43-51, out. 2006.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superfícica específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 1153-1162, 2009.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p.945-953, mai. 2012.

COELHO G. F., CONÇALVES Jr. A. C., TARLEY C. R. T., CASARIN J., NACKE N., FRANZISKOWSKI M. A., Removal of metal ions Cd (II), Pb (II) and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anarcadium occidentale* L., **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514-525, 2014.

CUTILLAS-BARREIRO, L., ANSIAS-MANSO, L, FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., ARIAS-ESTÉVEZ, M., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., NÚÑEZ-DELGADO, A. Pine Bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: Batch-type and stirred flow chamber experiments. **Journal Environmental Management**, v. 114, p. 258-264, 2014.

DUBININ M.M., RADUSHKEVICH, L.V. The equation of the characteristic curve of the activated CHARCOAL, Proceedings of the National Academy of Sciences. USSR **Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331–337, 1947.

ERCAN, Ö.; AYDIN, A. Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 865-872, 2013.

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

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10. 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, **Journal of Physical Chemistry**, v. 57 p. 385–471, 1906.

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

GONÇALVES Jr., A C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; RECH, A. L.; CAMPAGNOLO, M. A.; MIOLA, A. Jr. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-370, 2016.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; FÁVERE, V. T.; GOMES, G. D. Comparison between an anionic exchanger of chitosan quaternary ammonium salt and a commercial exchanger in the extraction of available phosphorus in soils. **Química Nova**, v.33, n. 5, p. 1047-1052, 2010. doi: 10.1590/S0100-40422010000500008

GONÇALVES, Jr., A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013a.

GONÇALVES, Jr., A. C.; RUBIO, F.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; DRAGUNSKI, D. C.; STREY, L.; The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 3, p.306-311, 2013b.

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

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

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

KHAFALOU, M., KNANI, S., HACHICHA, M.A., BEN LAMINE, A. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, 350-356p. 2003.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 223-231. 2005.

KIRAN, B. M.; SRIKANTASWAMY, S.; PALLAVI, H. V.; MANOJ, V.; TASNEEM, T. A Study on utilization of Groundnut Shell as biosorbant for Heavy metals removal. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 2, n. 1, p.173-186. 2013.

KRISHNAMI, K. K.; MENG, X.; CHRISTODOULATOS, B.; BODDUM V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, n. 3, p.1222-1234. 2008.

LANGMUIR, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

MELZER, M., BLINA, J., BENSAXHIRA, A., VALETTE, J., BROUST, F., Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 448-460, 2013.

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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from wastewater. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MOHAN, D., PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, 142 (2007). 1 – 53.

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.

MOREIRA, R., ORSINI, R. R., VAZ, J. M., PENTEADO, J. C., SPINACÉ, E. V. Production of biochar, bio-oil and synthesis gas from cashew nut shell by slow pyrolysis. **Waste and biomass valorization**. v. 8, n. 1, p.217-224, 2017. DOI: 10.1007/s12649-016-9569-2

MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, 134-179p. 2008. DOI: 10.1080/05704920701829043

NACKE, H., GONÇALVES, Jr., CAMPAGNOLO, M. A., COELHO, G. F., SCHWANTES, D., SANTOS, M. G., BRIESCH Jr., D. L., ZIMMERMANN, J. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from Water by *Jatropha curcas* L. as biosorbent, **Open chemistry**, v. 14, p. 103-177, 2016.

NASCIMENTO, W. M. O.; CICERO, S. M.; NOVENBRE, A. D. L. C.. Conservação de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* M.). **Revista Brasileira de Sementes**, v, 32, n. 1, p. 24-33, 2010.

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.

ÖZACAR, M. SENGIL, I. A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p.32-42, 2008.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; DUNCAN, C. E.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial acai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1199-1205, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª edição, São Paulo, Cengage Learning, 2010. 700p.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; CETIN, S.; BHANGER, M. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1203–1208, ago. 2009.

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

PENG, J-F.; SONG, Y-H.; PENG, Y.; C. X-Y.; QIU, G-L. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v, 161, n. 2-3 p.633-640, jan. 2009.

QUINTANS-FONDO, A. FERREIRA-COELHO, G, PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTEVEZ, M.; FERNANDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A.. As(V)/Cr(VI) pollution control in soils, hemp waste, and other by-products: competitive sorption trials. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 19, p. 19182-19192, 2016a.

QUINTANS-FONDO, A.; FERREIRA-COELHO, G.; PARADELO-NUNEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTEVEZ, M. FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 14, p. 14676-14685, 2016b.

QUINTÁNS-FONDO, A; FERREIRA-COELHO, G.; PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Promoting sustainability in the mussel industry: Mussel shell recycling to fight fluoride pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, n. 10, p. 485-490, 2016c.

RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.332, n.1, p.121–128, 2009.

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.25-40, 2013b.

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.227-233, 2013a.

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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., SANTOS, M. G., MIOLA, A. Jr., LEISMANN, E. A. V. Crambe pie modified for removal of cadmium, lead and chromium from aqueous solution. **International Journal of Current Research**. v. 7, n. 10, p. 21658-21669, 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. V. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of Chemistry**, v.2016, p.1-15, 2016.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SENTHILKUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; ABHINAYA, R. V.; DINESH KIRUPHA, S.; VINDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design of zinc (II) ions onto Cashew Nut shell. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 90, n. p. 973-982, aug. 2012.

SKOPP, J. Derivation of the Freundlich Adsorption isotherm from kinetics. **Journal of Chemical Education**, v. 86, p. 1341-1343, 2009.

SMIDT, W.; MEISSL, K; The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, 27: 268-276, 2007.

SUN, C. J.; SUN, L. Z.; SUN, X. X.; Graphical Evaluation of the Favorability of Adsorption Processes by Using Conditional Langmuir Constant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14251–14260, 2013.

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, n. 10, 3935-3948p. 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.

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.

YADLA, S. V.; SRIDEVIL, V.; LAKSHMI, M. V. V. C.; A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**, v. 2, n. 3, p. 1585-1593, mai./jul. 2012.

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 IV – ARTIGO 3 – UTILIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA DO BRASIL MODIFICADA QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE Cd (II), Pb (II) E Cr (III) DE ÁGUAS

### RESUMO

As atividades agrícolas e industriais são importantes para o desenvolvimento da humanidade, porém também são geradoras de resíduos. Os metais tóxicos, são algumas das principais substâncias provenientes de efluentes destas atividades, técnicas de remediação de águas, como a adsorção utilizando biossorventes da casca de castanha do Brasil (CB) modificados quimicamente, pode ser uma alternativa viável. Desta maneira que o objetivo deste estudo foi avaliar o uso da casca da castanha do Brasil – CB – (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) após modificações químicas com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH na remoção dos íons metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  de meio aquoso. Para tanto, o adsorvente foi caracterizado quanto a quantificação de elementos químicos totais, estrutural, por espectroscopia de infravermelho (IR), morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE), tamanho e volume de poros por (BET). Após, foram realizados testes para determinar as condições ótimas (pH, massa de adsorvente) de adsorção por meio de análise multivariável com Delimitante Central Composto Rotacional (DCCR). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e as isotermas de adsorção foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). O efeito da concentração inicial, temperatura do processo e dessorção também foram realizados. De acordo com a MEV foi observado que a CB apresentou estrutura irregular, esponjosa e heterogênea, e pelo IR pode se observar a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. O  $pH_{PCZ}$  das adsorventes é 2,70, 2,50 e 6,51 respectivamente para CB  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH. As condições ótimas de adsorção dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  foram: pH: 5,0; massa do adsorvente:  $4\text{ g L}^{-1}$  e tempo de equilíbrio de 40 min. Os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimiossorção. A maior eficiência de remoção foi obtida nas concentrações iniciais, e com altas taxas de dessorção para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e baixa dessorção para  $Cr^{3+}$ . A maioria dos materiais se ajustaram para o modelo de Langmuir e outros para modelo de Freundlich sugeriram a ocorrência de adsorção tanto em mono e multicamadas respectivamente, porém prevalecendo a adsorção em monocamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou espontaneidade. A CB possui potencial para aumentar a sua eficiência de remoção de Cd, Pb e Cr, ao ser modificada quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e NaOH.

**Palavras-chave:** Biossorventes, biossorção, isotermas, metais, remediação.

## ABSTRACT

Agricultural and industrial activities are important for the development of humanity, but they also generate waste. Toxic metals, are some of the main substances from effluents from these activities, water remediation techniques, as the adsorption process can be a viable alternative in the decontamination of waters, mainly using biosorbents such as Brazil nuts (CB) modified Chemically. In this way, the aim of this study was to evaluate the use of Brasil nuts - BN - (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) after chemical modification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH in the removal of metal ions Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> aqueous medium. Therefore, the adsorbent was characterized as the presence of total, elements, structure, infrared spectroscopy (IR), morphological, by scanning electron microscopy (SEM), and point of zero charge (pH<sub>PCZ</sub>), mass loss by thermogravimetry (TG) and specific surface area (SSA), size and pore volume (BET). After that, tests were conducted to determine the optimal conditions (pH, mass of adsorbent) adsorption by means of multivariate analysis with Central Composite Rotational Design (CCRD). The adsorption kinetics was evaluated by the pseudo-first, pseudo-second, Elovich and intraparticle diffusion mathematical models, and sorption isotherms were linearized mathematical models according to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The effect of initial concentration, temperature in the process, desorption were also performed. By SEM it was observed that the BN had irregular, spongy and heterogeneous structure, and the IR may be the presence of hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic acid, both analyzes giving the adsorbent characteristics favorable to adsorption. The pH<sub>PCZ</sub> of the adsorbent is 2,70, 2,50 e 6,51 respectively for NB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH. The optimum adsorption conditions of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> were: pH: 5.0; mass of adsorbent: 4 g L<sup>-1</sup> and 40 min equilibration time. The models pseudo-second order and D-R suggested the predominance of chemisorption in the process. The highest removal efficiency was obtained in the initial concentrations with high rates of desorption to Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> and low desorption to Cr<sup>3+</sup>. Most of the materials adjustment of the Langmuir and the others suggested to Freundlich adsorption suggested the occurrence of both, mono or multilayers adsorption, but prevailing the adsorption monolayer. The thermodynamic study showed that the process was spontaneous. NB has the potential to increase the removal efficiency of Cd Pb and Cr, when chemically modified with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH.

**Keywords:** Bioadsorbents, biosorption, isothermas, metals, remediation.

## 1 INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas e industriais são importantes para o desenvolvimento da humanidade, porém também são geradoras de resíduos. Os metais tóxicos, são algumas das principais substâncias provenientes de efluentes destas atividades, por não serem biodegradáveis sua ameaça é multiplicada, devido a acumulação no ambiente, através da cadeia alimentar, ou pelo escoamento em águas subterrâneas, onde vão contaminar a água e prejudicar os seus consumidores, como animais e humanos, ou sua própria biota (DHANKHARA e HOODAA, 2011). De acordo com Picardo e Ferreira da Costa (2009), os metais  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  são exemplos de metais tóxicos até em baixas concentrações por serem carcinogênicos; já o  $Cr^{3+}$ , não é considerado tóxico por diversos autores, porém, pode levar a efeitos tóxicos em algumas espécies de plantas e a seres humanos (SUWALSKY, et al., 2008; GONÇALVES, et al., 2009).

Técnicas têm sido desenvolvidas para a remediação de compartimentos ambientais contendo metais tóxicos, entre elas a adsorção em carvão ativado (LIN e JUANG, 2009). O carvão ativado é um material poroso com alta área superficial, e tem propriedades de adsorção intrínsecas para muitos produtos químicos. Porém por serem onerosos, muitos trabalhos têm apresentado como alternativa promissora e de baixo custo mostrando que o uso de bioadsorventes para a remoção de metais tóxicos e outros poluentes de soluções aquosas, como os resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013), a torta de *Crambe abyssinica* Hochst (GONÇALVES Jr. et al., 2013a; RUBIO et al., 2013a,b), a torta de *Moringa oleifera* Lam. (GONÇALVES Jr. et al., 2013b; MENEGHEL et al., 2013), biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2016) palha de trigo (COELHO et al., 2016), caroço de açaí (GONÇALVES Jr. et al., 2016) concha de mexilhão, cinzas de pinus, cinza de carvalho, casca de pinus e resíduos de cânhamo (QUINTÁNS-FONDO et al., 2016a, b, c). Ao mesmo tempo, pesquisadores têm se preocupado em aumentar o potencial sorbitivo destes biomateriais por meio de modificações químicas em adsorventes principalmente de origem vegetal (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; SCHWANTES et al., 2015; SCHWANTES et al., 2016).

De acordo com Casarin et al. (2015) alternativa viável para a remediação de íons metálicos, como  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ , tem-se a casca de castanha do Brasil (CB), uma cultura geradora de renda a população da região da Amazônia, no Brasil. Porém ainda não foram desenvolvidos trabalhos a fim de verificar a eficiência deste bioadsorvente após o pré-tratamento com soluções químicas modificadas. Desta maneira, o objetivo foi avaliar a eficiência da CB após modificação química com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$  na remoção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ .

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes

Os adsorventes provenientes da casca da castanha do Brasil – CB – (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) foram obtidos no município de Curionópolis (PA) e transportados para o Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon. As cascas da castanha do Brasil (CB) foram separadas das amêndoas, trituradas em liquidificador industrial e secas em estufa a 60 °C durante 36 h. Em seguida os materiais foram novamente triturados em moinho de facas e peneirados em malhas de 14 e 65 mesh visando à padronização das partículas entre 0,212 a 1,40 mm e a obtenção do material *in natura*. As modificações químicas foram realizadas imergindo o adsorvente *in natura* em soluções de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, na proporção de 1:10 (m/v) com agitação constante a 150 rpm durante 6 h a 60 °C. Em seguida os adsorventes modificados foram lavados em água ultrapura para retirada do excesso da solução modificante e foram secos a 60 °C até peso constante.

### 2.2 Caracterização dos materiais

Os elementos químicos totais (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr) foram determinados por meio de uma digestão nitroperclórico (AOAC, 2005), seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama) utilizando-se curvas com padrões certificados para todos os metais (GBC 932 AA). A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva.

A presença de grupos funcionais nos adsorventes determinados por meio de espectroscopia de infravermelho (IV), em um espectrômetro FTIR-8300 Fourier Transform (Shimadzu Infrared Spectrophotometer), na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr. Para a determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) utilizou-se 500 mg dos biossorventes e

adicionadas 50 mL de solução aquosa de KCl a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em valores de pH inicial variando de 2,0 a 9,0; totalizando 8 amostras por adsorvente, que foram ajustados com soluções de HCl e NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após 24 h de agitação (200 rpm), os valores finais de pH foram obtidos pela variação de pH inicial ( $\Delta\text{pH}$ ) em função do pH inicial, sendo o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  correspondente ao ponto que atingir o valor nulo da variação do pH (MIMURA et al., 2010).

A fim de verificar a estabilidade térmica da massa dos adsorventes com o aumento da temperatura, foram realizadas análises térmicas, em um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer), onde as amostras foram aquecidas de 30 a  $900^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Com o objetivo de verificar a acessibilidade dos adsorvatos no interior dos adsorventes, a área superficial específica (ASE), volume e tamanho de poros dos materiais adsorventes foram determinados utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Desta maneira, 500 mg dos materiais foram aquecidos a  $200^\circ\text{C}$ , sob vácuo, por aproximadamente 4 horas, seguida da adsorção e dessorção de nitrogênio. A ASE e volume de poros foram calculados pelo padrão Brunauer, Emmett E Teller (BET) e o tamanho de poros foi obtido pelo o método Barrett - Joyner-Halenda (BJH).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV), termogravimetria (TG), área superficial específica (ASE) e Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) na cidade de Londrina, Paraná.

### *2.3 Análise multivariável da influência da massa e pH na sorção dos metais*

Para verificação das condições ideais de adsorção adotou-se o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 5 níveis de massa e pH foram testados, utilizando valores reais, codificados e 3 repetições no valor central. Os testes de massa dos adsorventes e pH foram realizados com 5 quantidades crescentes (250,0, 396,4, 750,0, 1103,6, 1250,0 mg) e 5 condições de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (3,0, 3,6, 5,0, 6,4 e 7,0), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (Tabela 1). Esses valores de massa e pH foram combinados com volumes fixos de 50 mL contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de soluções monoelementares de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  preparados a partir de sais de nitrato de cádmio [ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], nitrato de chumbo [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] e nitrato de cromo (III) [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]. Em seguida foram agitados durante 90 min em agitadores termostáticos (200 rpm à  $25^\circ\text{C}$ ).

Tabela 1 – Valores reais e codificados para o planejamento do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR)

Ensaio	Variáveis			
	X <sub>1</sub>	Massa (mg)	X <sub>2</sub>	pH
1	-1	396.39	-1	3.6
2	1	1103.61	-1	3.6
3	-1	396.39	1	6.4
4	1	1103.61	1	6.4
5	0	750.00	0	5.0
6	-1.41	250.00	0	5.0
7	0	750.00	1.41	7.0
8	1.41	1250.00	0	5.0
9	0	750.00	-1.41	3.0
10	0	750.00	0	5.0
11	0	750.00	0	5.0
12	0	750.00	0	5.0

Condições experimentais: volume: 50 mL concentração de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>), tempo de agitação: 90 min, rotação: 200 rpm; temperatura: 25°C. X<sub>1</sub>: codificação para a variável massa; X<sub>2</sub>: codificação para a variável pH.

A partir dos valores obtidos de concentração final, foram construídos gráficos de superfície de reposta utilizando a quantidade adsorvida dos metais calculada pela Equação 1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

na qual:  $Q_{ads}$  é a quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa dos adsorventes (g),  $C_0$  corresponde à concentração inicial dos íon na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração do íon em solução (mg L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume de solução utilizado (L).

#### 2.4 Mecanismo cinético de adsorção

Com os resultados de massa e pH obtidos nos testes anteriores, foi determinado o tempo ideal do processo de sorção dos metais. Portanto, 200 mg dos adsorventes foram agitados em 12 intervalos de tempo diferentes (5, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min) contendo 50 mL de soluções monoelementares com 10 mg L<sup>-1</sup> dos metais em pH 5,0. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama e assim avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, de acordo com as Equações 2, 3, 4 e 5 respectivamente (HO e McKAY, 1999; IBRAHIM et al., 2010; HAN et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

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

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

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

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 (HO e MCKAY, 1999).

$$Q_{eq} = A + B \text{Int} \quad (4)$$

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

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

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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAN et al., 2010).

## 2.5 Eficiência de adsorção e dessorção

As condições experimentais deste teste foram baseadas nos resultados de massa, pH e tempo obtido nos testes anteriores. Desta maneira, 200 mg de adsorventes contendo mais 50 mL de 10 concentrações de solução monoelementar de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg) em pH 5,0 foram agitados por 40 min a 200 rpm e 25°C. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama. A  $Q_{ads}$  foi calculada conforme Equação 1 e a porcentagem de remoção dos metais calculada conforme a Equação 6:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (6)$$

no qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente,  $C_f$  é a concentração final do íon ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração inicial do íon na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A fim de verificar a capacidade de reutilização dos adsorventes os materiais adsorventes no processo foram separados da solução aquosa por meio de filtragem em papel filtro quantitativo e secados em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 h. A massa do adsorvente obtida após a secagem juntamente com 50 mL de solução de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram agitados durante 40 min (200 rpm à  $25^\circ\text{C}$ ) para seguida determinação das concentrações finais. A porcentagem de dessorção foi calculada por meio da Equação 7:

$$D = \left( \frac{C_{\text{eq(ads)}}}{C_{\text{eq(des)}}} \right) \times 100 \quad (7)$$

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

## 2.6 Isotermas de adsorção

A partir dos resultados obtidos, pelo teste de influência da concentração inicial, as isotermas de adsorção foram determinadas por modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich, respectivamente de acordo com as Equações 8, 9, 10, 11 e 12, sendo o erro padrão (EP) determinado pelo Método dos Mínimos Quadrados.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (8)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (9)$$

na qual:  $C_e$  e  $C_{eq}$  representam a concentração no equilíbrio e  $Q_e$  ou  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir  $K_L$  ou  $b$  e  $C_m$  refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

O parâmetro de Langmuir  $C_m$  está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  ou  $b$  com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (10)$$

na qual:  $C_{eq}$  ou  $C_e$  é concentração no equilíbrio e  $q_{eq}$  ou o  $Q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente;  $K_F$  e  $n$  são os dois parâmetros de Freundlich.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

no qual,  $Q_{eq}$  é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e ' $\varepsilon$ ' é o Potencial de Polanyi (Equação 6).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (12)$$

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 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) (DUBNIN e RADUSHKEVICH, 1947; NJOKU et al., 2011).

## 2.7 Influência da temperatura

Testes para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados. Portanto, 200 mg dos materiais adsorventes mais 50 mL da solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , em pH 5,0 foram agitadas a 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e  $55^\circ\text{C}$ ).

Com os resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) com o objetivo de avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo. Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 13 e 14 (SARI et al., 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

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

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização dos elementos totais presentes no adsorvente encontra-se na Tabela 2. Pode se observar alteração na concentração de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe e Pb pelas soluções  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH que ocasionaram decréscimo na quantidade de elementos, modificando a estrutura e composição química do material adsorvente.

Tabela 2 – Caracterização dos elementos químicos totais casca de castanha do Brasil (CB) *in natura*, modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH

Adsorvente	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	----- g kg <sup>-1</sup> -----			----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
CB <i>in natura</i>	6,510	10,370	0,900	14,53	9,5	172,63	65,07	< LQ	< LQ	< LQ
CB NaOH	1,120	1,735	0,425	1,500	13,400	8,300	0,200	0,300	10,300	< LQ
CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,810	1,395	0,210	< LQ	8,900	< LQ	< LQ	0,300	14,800	< LQ
CB $\text{H}_2\text{O}_2$	4,735	1,815	0,700	7,200	17,600	14,000	1,800	0,400	5,900	< LQ

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005 (g kg<sup>-1</sup>); Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg<sup>-1</sup>).

Somente não foram detectados na CB *in natura*, os teores de Cd e Pb, na CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , teores de Cu, Mn e Fe, em todos os adsorventes não foram detectados teores de Cr acima dos limites de quantificação (LQ) do método utilizado.

O que pode ser explicado pelas características de cada agente modificantes, como oxidação ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), solubilização grupos orgânico (NaOH) e desidratação ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Somente não foram detectados na CB *in natura*, os teores de Cd, Pb e Cr acima dos limites de quantificação (LQ) do método utilizado. Houve um acréscimo na concentração de metais Cd, Pb e Cr após a modificação, que pode ter ocorrido pela contaminação dos materiais pelo próprio agente modificante, que em sua composição contém baixos teores desses elementos.

As microestruturas do CB *in natura* foram observadas nas ampliações de 160x, 1200x e 12,000x e dos adsorventes modificados nas resoluções de 50x, 400x e 1600x (Figura 1).

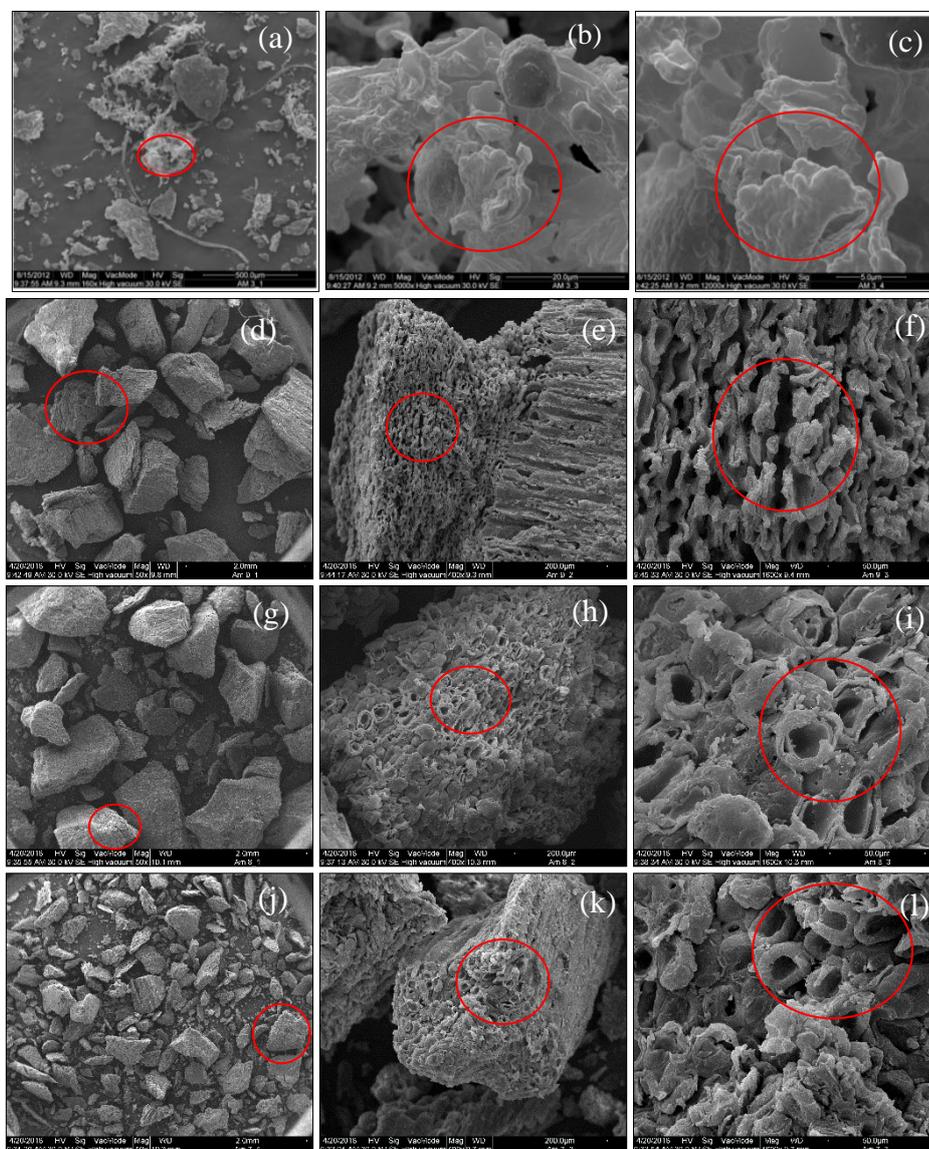


Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura para da casca da castanha do Brasil (CB) *in natura* com ampliação 160 (a), 5000 (b) e 12000 (c) vezes (Fonte: CASARIN et al., (2015), e modificado quimicamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com ampliação de 50 (d), 400 (e), 1600 (f), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com ampliação 50 (g), 400 (h), 1600 (i) e NaOH com ampliação de 50 (j), 400 (k) e 1600 (l) vezes.

Fonte: O autor.

A superfície CB *in natura*, de acordo com as Figuras (1 a, b, c), apresentou aspecto fibroso e poroso, com estrutura irregular e heterogênea e que, de acordo com Sari et al. (2007) e Coelho et al. (2014) favorecem a adsorção de íons metálicos presentes na solução aquosa.

Para a CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figuras 1 d, e, f), devido ao poder oxidante do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode se observar uma irregularidade na superfície do adsorvente com fissurar e cavidades porosas. A CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , apresentou superfície heterogênea e também aspecto em formato de poros relacionada a ação desidratante do ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) (Figuras 1 g, h, i). A CB NaOH apresentou heterogeneidade superficial, devido as microfissuras formadas pela alta solubilidade da base forte (Figuras 1 j, k, l), desta maneira pode-se considerar que os adsorventes possuem ótimas condições para adsorver metais pois as modificações aparentemente conferiram maior a área superficial do adsorvente aos adsorventes.

Os espectros de FTIR no intervalo de  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  para a casca da castanha do Brasil *in natura* e modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH (Figura 2) demonstram a existência de grupos funcionais aniônicos (carboxílico, hidroxilas e aminas) sobre a superfície do adsorvente.

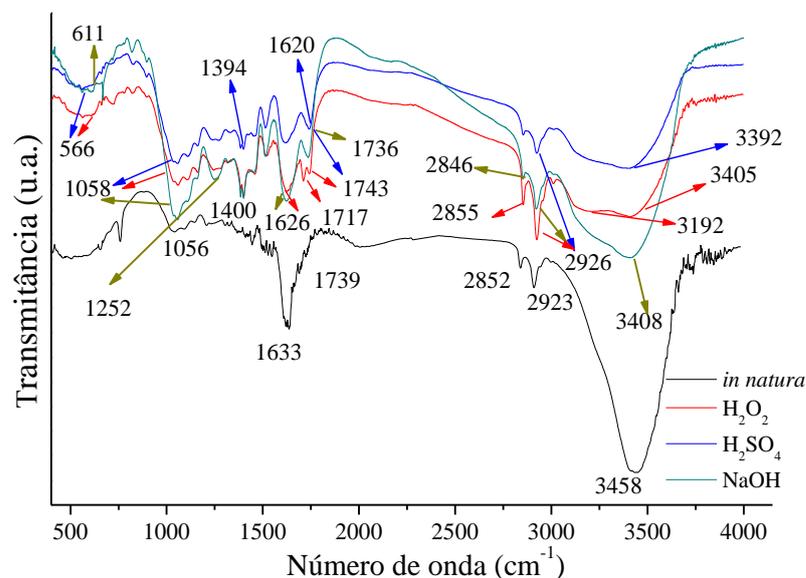


Figura 2 – Espectros de Infravermelho do CB *in natura* (Fonte: CASARIN et al., 2015) e modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH.

Fonte: O autor.

O espectro no IR obtido para a casca da castanha do Brasil (Figura 2) apresentou uma banda em  $3458 \text{ cm}^{-1}$  relacionada aos grupos OH e N-H de grupos hidroxila presente em carboidratos, amidas, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004). O estiramento vibracional em  $2923 \text{ cm}^{-1}$  e  $2852 \text{ cm}^{-1}$  refere-se a ligações C-H dos grupos de alcanos e ácidos alifáticos (KUYUCAK e VOLESKY, 1988) também presentes na estrutura da lignina. Em  $1739$  há a presença de grupamentos C=O de aldeídos (STUART, 2004). Em  $1633 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído o alongamento vibracional de ligações C=O de cetonas e dos grupos carboxílicos ou N-H de amidas (BARBOSA, 2007). A banda em  $1056$

$\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina, a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (STUART, 2004; SINGHA e DAS, 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

A CB que receberam as soluções modificantes,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH (Figura 2), apresentaram respectivamente, estiramentos vibracionais na região de  $3408 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3405 \text{ cm}^{-1}$  e  $3392 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a ligações O-H de aminas e amidas primárias, ácidos carboxílicos e hidroxílicas encontradas em ligninas, celulose e água (SMIDT e MEISSL, 2007; MOVASAGHI et al., 2008; PAVIA et al., 2010). Os espectros na região de  $2926 \text{ cm}^{-1}$  para todos os adsorventes, refere-se às ligações C-H de grupos alcanos, ácidos alifáticos e aldeídos ou  $\text{CH}_2$  atribuídos a lipídios, assim como o grupo  $2855 \text{ cm}^{-1}$  para CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $2846 \text{ cm}^{-1}$  para NaOH, também encontrados para torta de *Crambe abyssnica* H. (RUBIO et al., 2013a, b) e torta de *Jatropha curcas* L. (NACKE et al., 2016). A região de  $1743 \text{ cm}^{-1}$  para CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $1736 \text{ cm}^{-1}$  para CB NaOH respectivamente, podem estar relacionados às ligações C=O de lipídios, aldeídos, cetonas, carbonilas, amidos, ésteres (SMIDT e MEISSL, 2007; PAVIA et al., 2010). Os espectros nas regiões de 1394, 1400 podem estar relacionados a ligações N-H de aminas,  $\text{CH}_3$ , C-O ou CH (SMIDT e MEISSL, 2007; PAVIA et al., 2010). Os estiramentos na região de  $1058 \text{ cm}^{-1}$  podem estar atribuídos a sulfóxidos de ligações S=O, C-O de polissacarídeos (MOVASAGHI et al., 2008; SMIDT e MEISSL, 2007). Os grupos  $611 \text{ cm}^{-1}$  para CB  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $566 \text{ cm}^{-1}$  NaOH podem estar relacionados a ligações S-O de sulfatos inorgânicos (MOVASAGHI et al., 2008; SMIDT e MEISSL, 2007).

Os resultados obtidos pelos testes de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  indicaram que o valor para a casca da castanha do Brasil (CB) *in natura* é de 4,40 (Figura 3). Entretanto após o tratamento com as soluções modificantes, pode se observar na Figura 3, que houve alterações no ponto de carga zero para a CB  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH, sendo respectivamente 2,70, 2,50 e 6,51. Esta alteração foi de acordo com poder de alcalinização ou acidificação de cada solução modificante, ocasionando dos grupos químicos do CB.

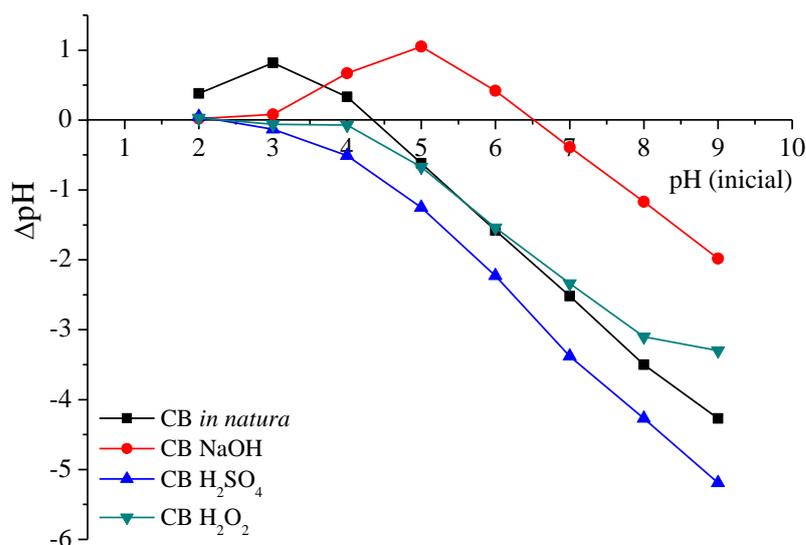


Figura 3 – Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do CB *in natura* (Fonte: CASARIN et al., 2015) e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .  
Fonte: O autor.

Desta maneira quando o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Caso o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é eletropositiva, neste estado, íons  $\text{H}^+$  competem com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície diminuindo a adsorção.

As análises termogravimétricas (TG), foram realizadas para verificar o comportamento da perda de massa da CB após o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . As curvas de TG e DTG podem ser observadas na Figura 4.

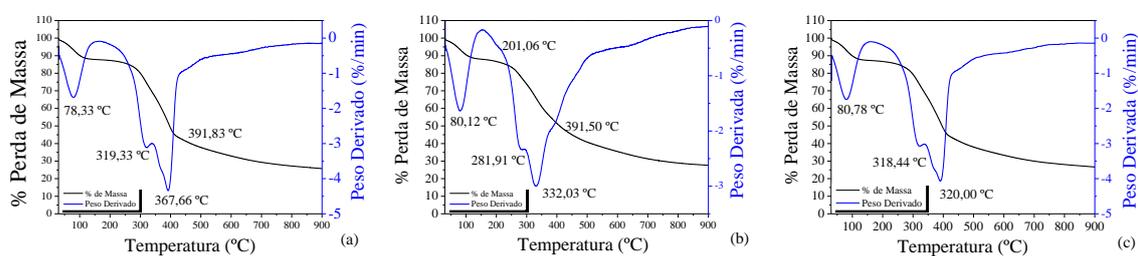


Figura 4 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) do CB modificado quimicamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b) e  $\text{NaOH}$  (c).

Fonte: O autor.

Para os adsorventes CB modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 4a),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 4b) e  $\text{NaOH}$  (Figura 4c), a primeira perda de massa, devido a perda de umidade pelos adsorventes de água absorvida e adsorvida iniciou em temperatura mais alta para o CB NaOH (80,78 a

100°C) do que para CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80,12°C a 50°C) e CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (78,33 a 50°C). Entre estes valores demonstram que os adsorventes modificados são iguais, no que diz respeito a estabilidade térmica.

A decomposição de hemicelulose, de acordo com a curva de DTG, demonstrou a estabilidade térmica para os adsorventes, iniciando a perda de massa em 200 °C. A etapa onde se perde a maior massa, devido a perda da celulose, ocorreu à 367,66 °C para CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 332,03°C para CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e 320 °C para CB NaOH. A decomposição da lignina e outros compostos ocorreu acima de 391,83 °C para CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acima de 391,50 °C para CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e acima de 400 °C para CB NaOH (MELZER et al., 2013; MOREIRA et al., 2017). A porcentagem de perda de massa total dos adsorventes modificados CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CB NaOH foi de 80%.

As isotermas de adsorção e dessorção de BET para CB modificado com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possuem o objetivo de determinar a Área Superficial Específica bem como volume e diâmetro de poro (Figura 5).

De acordo Khalfaloui et al., (2003) em sistemas não porosos ou pouco porosos as isotermas de BET apresentaram um comportamento com a concavidade negativa, do Tipo II, assim com verificando na Figura 5, evidenciando a formação de monocamada, nesta etapa demanda-se alta energia.

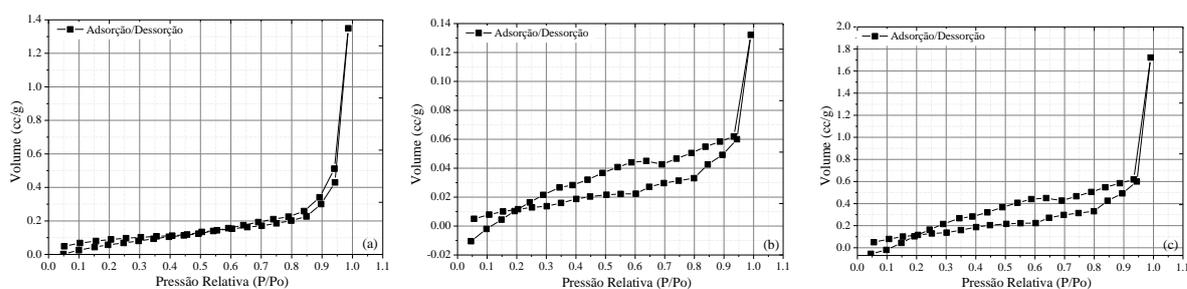


Figura 5 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para CB modificado quimicamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) e NaOH (c).

Fonte: O autor.

A área superficial específica, de acordo com a Tabela 3, pode-se verificar que seguiu a sequência CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > CB NaOH > CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo os valores respectivamente de 0,7785, 0,5672 e 0,3522 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, esses valores são baixos quando comparados ao carvão ativado comercial com 894 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Merk®) e a minerais argila não silicatados como goethita 41,73 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e hematita 38,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (CESSA et al., 2009). O volume de poros foi de 3,409 e<sup>-3</sup>, 2,639 e<sup>-3</sup> e 1,362e<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para a sequência CB NaOH > CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o diâmetro de poros foi

maior para CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,2809 nm) > CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,2454 nm) > CB NaOH (0,1935 nm), pode-se considerar de acordo com estes que a adsorção tende a ocorrer em superfície, com baixa a possibilidade de ocorrer difusão intrapartícula.

Tabela 3 – Área superficial, volume e raio de poros do CB modificado quimicamente com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Parâmetros	----- CB H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -----	----- CB H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -----	----- CB NaOH -----
Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	0,7785	0,3522	0,5672
Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	2,639e <sup>-3</sup>	1,362e <sup>-3</sup>	3,409e <sup>-3</sup>
Diâmetro dos poros (nm)	0,2454	0,2809	0,1935

Esta diferença entre os valores encontrados na Tabela 3 e Figura 4 para cada adsorvente, demonstram que houve alteração após o pré-tratamento com soluções modificantes além de que, em determinadas temperaturas, pode alterar a biomassa da CB favorecendo ou não à adsorção de íons metálicos.

### 3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução

Para verificar a influência entre as variáveis estudadas na quantidade adsorvida dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre os adsorventes CB *in natura*, CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CB NaOH os resultados da Análise Multivariável por meio do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) (Tabela 4).

Tabela 4 – Matriz do planejamento DCCR com triplicata no ponto central em seus valores codificados e reais médios da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cr (III) para adsorventes *in natura* e modificados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH

Ensaio	Variáveis		----- Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Cd (II) -----				----- Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Pb (II) -----				----- Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) Cr (III) -----			
	Massa (mg)	pH	CB <i>In natura</i>	CB H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CB H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CB NaOH	CB <i>In natura</i>	CB H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CB H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CB NaOH	CB <i>In natura</i>	CB H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CB H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CB NaOH
1	396,39	3,6	1,252	1,242	1,094	0,457	1,216	1,246	1,083	0,588	1,153	1,193	0,182	0,840
2	1103,61	3,6	0,452	0,449	0,376	0,392	0,433	0,452	0,372	0,244	0,448	0,450	0,000	0,187
3	396,39	6,4	1,254	1,250	1,061	1,126	1,205	1,252	1,031	0,591	0,802	0,909	0,641	0,362
4	1103,61	6,4	0,450	0,451	0,543	0,391	0,432	0,452	0,381	0,244	0,258	0,281	0,132	0,068
5	750,00	5,0	0,664	0,662	1,696	0,585	0,630	0,658	0,553	0,329	0,606	0,647	0,000	0,000
6	250,00	5,0	1,985	1,960	0,568	1,859	1,867	1,986	1,671	1,015	1,637	1,837	0,409	0,937
7	750,00	7,0	0,662	0,663	0,378	0,592	0,621	0,660	0,542	0,392	0,394	0,496	0,355	0,418
8	1250,00	5,0	0,399	0,398	0,327	0,359	0,381	0,400	0,326	0,209	0,365	0,389	0,006	0,000
9	750,00	3,0	0,662	0,640	0,579	0,568	0,643	0,661	0,500	0,369	0,492	0,504	0,000	0,458
10	750,00	5,0	0,662	0,660	0,553	0,561	0,631	0,662	0,527	0,330	0,613	0,644	0,021	0,000
11	750,00	5,0	0,662	0,665	0,558	0,569	0,636	0,626	0,518	0,312	0,612	0,645	0,009	0,000
12	750,00	5,0	0,661	0,659	0,552	0,578	0,633	0,660	0,537	0,393	0,613	0,645	0,060	0,000

Q<sub>ads</sub>: Quantidade adsorvida de íons metálicos em mg g<sup>-1</sup>. Condições experimentais: volume: 50 mL concentração de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>), tempo de agitação: 90 min, rotação: 200 rpm; temperatura: 25°C.

De acordo com a Tabela 5, houve diferença significativa ao nível de 5% de significância para a variável Massa em todos os adsorventes e íons estudados, exceto para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  sobre a CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para o  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a adsorção em CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  houve diferença significativa para a variável Massa, pH e interação entre ambas variáveis e para  $\text{Cr}^{3+}$  CB NaOH houve diferença para a variável pH. Em todos os casos, também podem ser visualizadas as diferenças significativa pelo gráfico de Pareto na Figura 6.

Tabela 5 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da massa da casca da castanha do Brasil (CB) *in natura*, CB  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CB NaOH e pH na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$

FV	GL	Cd (II)				Pb (II)				Cr (III)			
		CB <i>In natura</i>	CB $\text{H}_2\text{O}_2$	CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	CB NaOH	CB <i>In natura</i>	CB $\text{H}_2\text{O}_2$	CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	CB NaOH	CB <i>In natura</i>	CB $\text{H}_2\text{O}_2$	CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	CB NaOH
Massa (L)	1	1,847*	1,804*	0,3115	1,065*	1,6699*	1,837*	1,329*	0,4183*	1,159*	1,459*	0,198*	0,643*
Massa (Q)	1	0,387*	0,374*	0,0914	0,2666	0,4229*	0,404*	0,314*	0,0852*	0,209*	0,280*	0,069*	0,286*
pH (L)	1	0,001e <sup>-3</sup>	0,00026	0,0028	0,0620	0,0481	0,007e <sup>-4</sup>	0,045e <sup>-3</sup>	0,00017	0,0572	0,0267	0,149*	0,053
pH (Q)	1	0,0024	0,0032	0,0689	0,0235	0,0537	0,0014	0,0012	0,001e <sup>-3</sup>	0,0620	0,0609	0,051*	0,247*
Massa x pH	1	0,009e <sup>-3</sup>	0,00002	0,0099	0,1129	0,00002	0,017e <sup>-3</sup>	0,0009	0,004e <sup>-3</sup>	0,0066	0,0031	0,027*	0,0321
Resíduos	6	0,0104	0,0095	0,2144	0,0662	0,0145	0,0109	0,0071	0,007	0,011	0,016	0,002	0,012
Total	11												

\*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010). <sup>ns</sup> Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear; Q: Quadrática.

Pode-se observar nos Gráfico de Pareto, de acordo com a Figura 6, a evidência de que há significância entre as variáveis estudadas, massa e pH, exceto para Cd CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CB NaOH. Ou seja, conforme se altera o valor das massas de adsorvente e pH da solução, tende a alterar a quantidade adsorvida de metal pelo adsorvente *in natura* e modificados quimicamente.

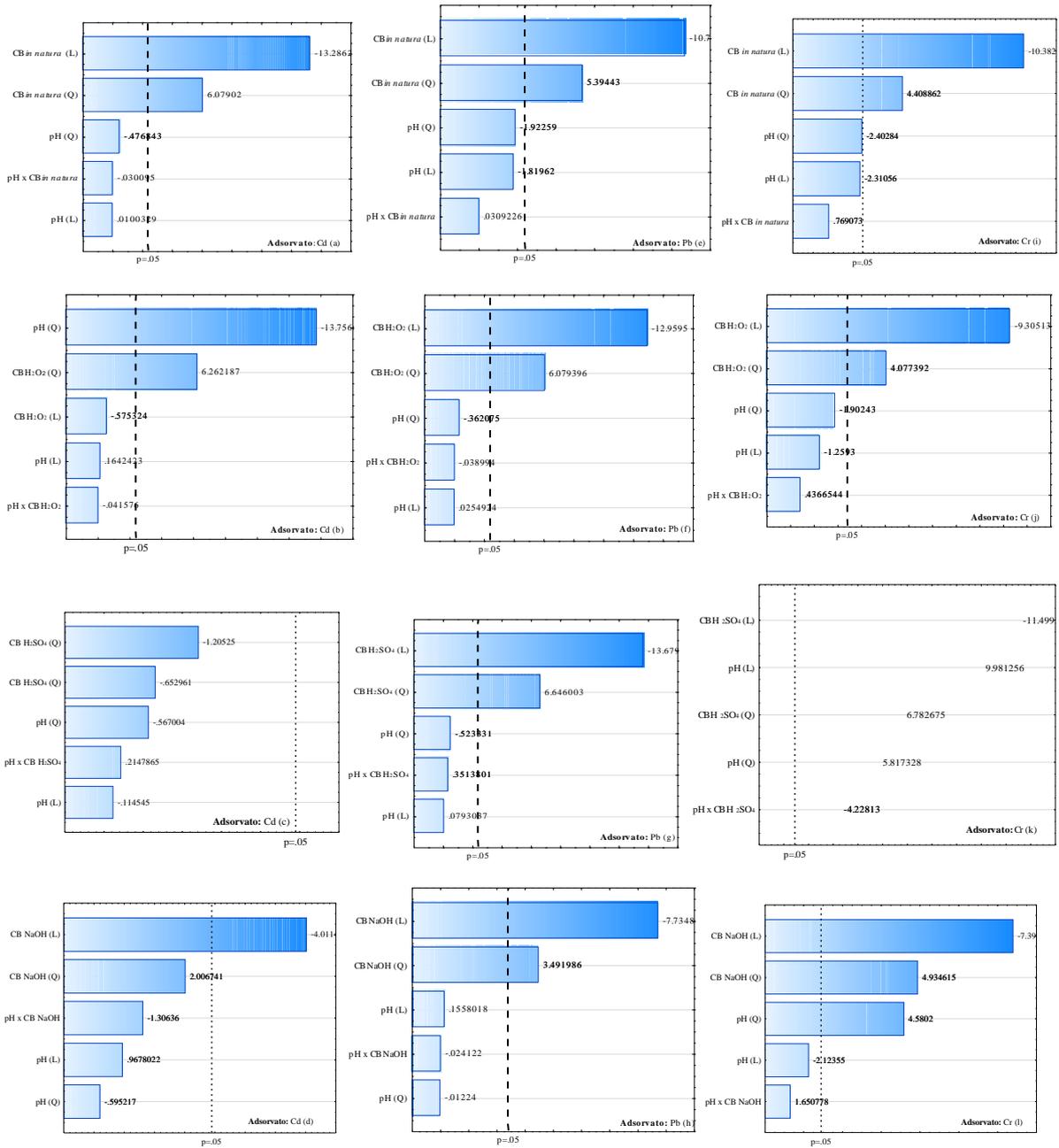


Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento DCCR para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução na sorção de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l) sobre a casca da castanha do Brasil (CB) *in natura*, modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH.

Fonte: O autor.

A Tabela 6 expressa as equações referentes aos gráficos de superfícies de resposta para a adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelos adsorventes CB *in natura*, CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CB NaOH representados na Figura 7.

Tabela 6. Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) dos metais  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  pelo CB in natura e modificado com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$  nos testes de massa e pH

CB	$Q_{ads}$	$R^2$
	----- $Cd^{2+}$ -----	
<i>in natura</i> :	$y = 2,53616 + 0,098824x - 0,009626x^2 - 0,00429y + 0,0000019y^2 - 0,00000306xy$	0,973
$H_2O_2$	$y = 2,44561 + 0,11787x - 0,011086x^2 - 0,004222y + 0,000001932y^2 - 0,00000404xy,$	0,974
$H_2SO_4$	$y = -0,137311 + 0,4305x - 0,05182x^2 + 0,0003805y - 0,000000955y^2 + 0,00009918xy$	0,262
$NaOH$	$y = -0,056187 + 0,61593x - 0,03022x^2 - 0,001806y + 0,000001632y^2 - 0,0003351xy$	0,798
	----- $Pb^{2+}$ -----	
<i>in natura</i> :	$y = 1,90450 + 0,3998x - 0,045742x^2 - 0,004396y + 0,00000205y^2 + 0,0000037xy$	0,963
$H_2O_2$	$y = 2,5957 + 0,0784x - 0,007474x^2 - 0,0043521y + 0,00000201y^2 - 0,0000406xy$	0,971
$H_2SO_4$	$y = 2,28105 + 0,06655x - 0,008703x^2 - 0,003957y + 0,00000177y^2 + 0,00002952xy$	0,975
$NaOH$	$y = 1,3176 + 0,006781x - 0,000201x^2 - 0,002022y + 0,000000923y^2 - 0,00000201xy$	0,923
	----- $Cr^{3+}$ -----	
<i>in natura</i> :	$y = 1,60133 + 0,3723x - 0,04918x^2 - 0,003643y + 0,00000144y^2 + 0,0000795xy$	0,960
$H_2O_2$	$y = 1,69189 + 0,40409x - 0,04873x^2 - 0,004001y + 0,00000167y^2 + 0,00005651xy$	0,949
$H_2SO_4$	$y = 0,841165 - 0,22570x + 0,04448x^2 - 0,0008756y + 0,00000083074y^2 - 0,00016335xy$	0,981
$NaOH$	$y = 4,9644 - 1,172131x + 0,098061x^2 - 0,004234y + 0,000001692y^2 + 0,00017856xy$	0,934

CB: Castanha do Brasil;  $Q_{ads}$ : Quantidade adsorvida ( $mg\ g^{-1}$ );  $R^2$ : coeficiente de determinação.

De acordo com os resultados obtidos, as maiores  $Q_{eq}$  ocorreram quando houve a menor disponibilidade de material adsorvente na solução contaminada, ou seja, 200 mg, ou 4 g  $L^{-1}$ , da CB *in natura* e modificados quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ , foram necessários para obter a maior eficiência de adsorção, já as quantidades de massa maiores que essa, apresentaram alterações insignificantes. Schwantes et al. (2015) e Schwantes et al. (2016) realizaram a respectivamente a modificação química ( $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ ) da torta de crambe e casca de mandioca e constataram que 200 mg foi a quantidade ideal para remover os cátions  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução aquosa em pH 5,0. Para Kiran et al. (2013) e Rubio et al. (2013) aumento de massa de adsorvente pode inclusive em certos casos diminuir a  $Q_{ads}$  por formar aglomerados, reduzindo a área de superfície de contato total e, portanto, o número de sítios ativos disponíveis para o processo.

De acordo com Yang et al. (2013) e Ercan e Aydin (2013) os ensaios de adsorção de íons metálicos recomendam-se que sejam conduzidos em pH de no máximo de 5,0, pois acima, podem ocorrer a precipitação de metais como  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ , tornando-os indisponíveis para a adsorção. Como no presente trabalho, não houve diferença significativa para a variável pH na maior dos ensaios estudados, optou-se por ajustar as soluções em pH 5,0.

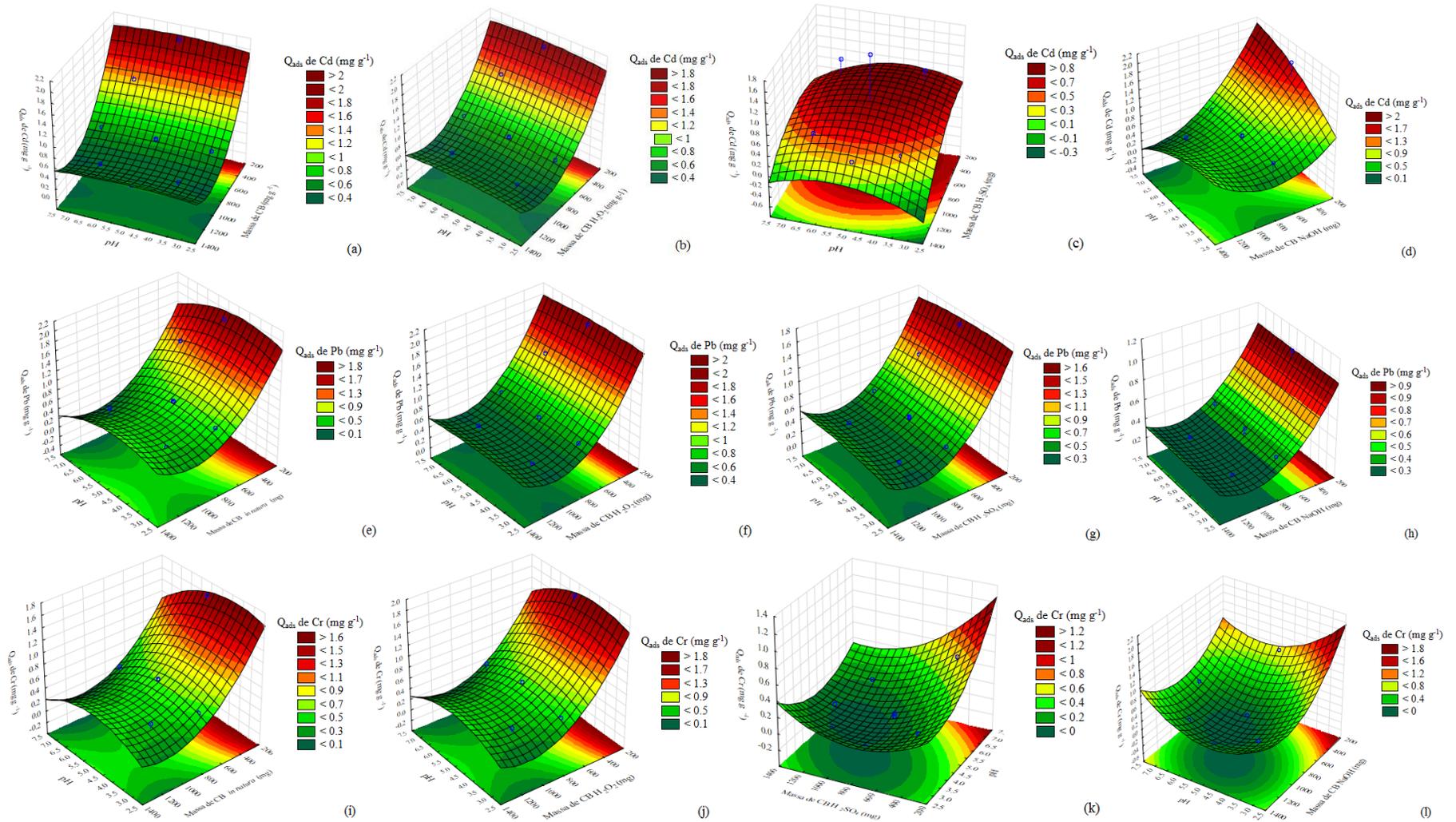


Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da massa de dos adsorventes e pH da solução pela quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) de  $Cd^{2+}$  (a, b, c, d),  $Pb^{2+}$  (e, f, g, h) e  $Cr^{3+}$  (i, j, k, l) sobre a casca de castanha do Brasil (CB) *in natura* (a), modificado com  $H_2O_2$  (b),  $H_2SO_4$  (c) e  $NaOH$  (d). Fonte: O autor.

### 3.3 Influência do tempo de contato

Na Figura 8 pode-se verificar a influência do tempo de contato dos entre íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre os adsorventes CB  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CB NaOH, na qual inicialmente há uma rápida adsorção, decrescendo, em seguida, com aumentam do tempo.

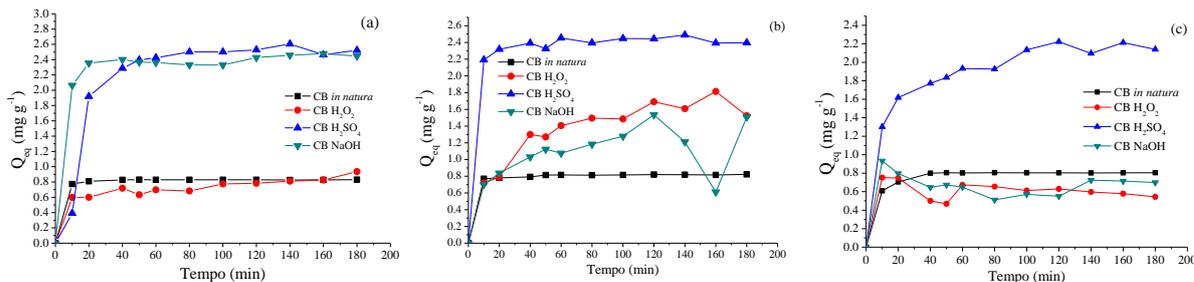


Figura 8 – Efeito do tempo de contato do CB *in natura* (CASARIN et al., 2015) e modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b),  $\text{Cr}^{3+}$  (c).

Fonte: O autor.

Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  verifica-se que ocorre o equilíbrio em 40 min de agitação, com pouca variação em tempos maiores (Figura 8a). Para o  $\text{Pb}^{2+}$  a CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CB NaOH (Figura 8b), há variação, um contínuo aumento com o aumento do tempo de agitação, exceto para CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Já para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 8c), também há uma tendência de aumentar a Quantidade adsorvida com o aumento do tempo de contato, porém para CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CB NaOH o equilíbrio também ocorreu aos 40 min, com pequenas variações em seguida sugerindo a saturação dos sítios ativos dos adsorventes e a  $Q_{\text{eq}}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , sugerindo que tempos maiores que o equilíbrio (40 min) podem não aumentar a eficiência de remoção de metais.

### 3.4 Avaliação do Mecanismo Cinético de adsorção

Na Tabela 7, pode-se verificar os parâmetros de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a CB modificada com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH a partir de suas linearizações (Figura 9).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem se ajustaram para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  sobre a CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente e para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  para CB *in natura*,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sugerindo a ocorrência de fisissorção no processo. Elovich somente houve ajuste para  $\text{Cr}^{3+}$  sobre CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , evidenciando a fisissorção.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos obtidos no estudo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a CB modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $Q_{\text{eq(exp.)}}$ )

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich				
	$K_1$	$Q_{\text{eq(cal.)}}$	$R^2$	$K_2$	$Q_{\text{eq(cal.)}}$	$R^2$	A	B	$R^2$		
	( $\text{min}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )		( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )		( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	( $\text{g mg}^{-1}$ )			
Cd	<i>In natura</i> *	-0,0300	0,0140	0,694	4,7990	0,8330	0,999	0,7720	0,0130	0,623	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	-0,0140	0,3407	0,866	0,1057	0,8589	0,989	0,3037	0,1023	0,758	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,0078	0,3753	0,993	0,3181	2,4932	0,994	2,1253	0,0725	0,342	
	NaOH	-0,0126	0,3119	0,865	0,1290	2,4721	0,994	1,9560	0,0929	0,347	
Pb	<i>In natura</i> *	-0,018	0,0420	0,827	2,4630	0,8220	0,999	0,7510	0,0150	0,976	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	-0,1081	1,7552	0,946	-29,3862	0,1144	0,925	-0,1472	0,3623	0,905	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,2510	0,3240	0,738	-5,5137	0,1561	0,969	2,07228	0,07495	0,646	
	NaOH	-0,0508	0,6706	0,050	21,0206	0,1102	0,979	-0,0865	0,30417	0,902	
Cr	<i>In natura</i> *	-0,011	0,0080	0,928	1,2270	0,8100	0,999	0,5620	0,0500	0,878	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	0,0075	0,0548	0,909	-0,2653	0,5555	0,990	0,8045	-0,046	0,152	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,0131	0,7978	0,964	0,0426	2,2978	0,996	0,6607	0,3030	0,945	
	NaOH	0,0095	0,1496	0,670	4,6764	0,7080	0,997	1,0255	-0,0825	0,350	
Difusão intrapartícula											
	----- $K_{id}$ -----			----- $C_i$ -----			----- $R^2$ -----			$Q_{\text{eq(exp.)}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
	(g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )			(mg $\text{g}^{-1}$ )							
	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C		
Cd	<i>In natura</i> *	0,023	$1,958 \times 10^{-4}$	-	0,7260	0,829	-	0,822	0,748	-	0,8220
	$\text{H}_2\text{O}_2$	0,029	-	-	0,4776	-	-	0,859	-	-	0,7245
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,018	-	-	2,2676	-	-	0,294	-	-	2,4240
	NaOH	0,0237	-	-	2,1367	-	-	0,304	-	-	2,3387
Pb	<i>In natura</i> *	0,750	0,806	-	0,010	0,001	-	0,996	0,854	-	0,8070
	$\text{H}_2\text{O}_2$	0,095	-	-	0,534	-	-	0,832	-	-	1,4360
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,018	-	-	2,228	-	-	0,498	-	-	2,3807
	NaOH	0,085	-	-	0,4451	-	-	0,925	-	-	1,0776
Cr	<i>In natura</i> *	0,084	$4,791 \times 10^{-4}$	-	0,427	0,799	-	0,975	0,972	-	0,7770
	$\text{H}_2\text{O}_2$	0,646	-	-	-0,010	-	-	0,070	-	-	0,6125
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,368	-	-	0,066	-	-	0,874	-	-	1,9077
	NaOH	0,731	-	-	-0,008	-	-	0,038	-	-	0,6860

$K_1$ : constante de velocidade de primeira ordem;  $Q_{\text{eq}}$ : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio;  $K_2$ : 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;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $K_{id}$ : constante de difusão intrapartícula;  $C_i$ : sugere a espessura do efeito da camada limite;  $R^2$ : coeficiente de determinação. \* Fonte: Casarin et al. (2015).

O processo de difusão intrapartícula ajustou-se somente para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  CB *in natura*. O modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se para todos os casos estudados com valores de  $Q_{\text{eq(exp.)}}$  e o  $Q_{\text{eq(calc.)}}$  próximos entre si, sugerindo a ocorrência de quimissorção no processo (FENG et al., 2011). Somente para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  sobre CB  $\text{H}_2\text{SO}_2$  e NaOH, e  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  que os adsorvente modificados não apresentaram valores de  $Q_{\text{eq(exp.)}}$  e  $Q_{\text{eq(calc.)}}$  próximos, não ocorrendo bom ajuste aos dados. Gonçalves Jr. et al., (2016), Nacke et al., (2016), estudaram a cinética de adsorção do caroço de açaí *in natura*, *Jatropha curcas* para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , Schwantes et al. (2015) e Schwantes et al. (2016) para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em torta de crambe e casca de mandioca modificados quimicamente e também verificaram bons ajustes para os modelos de pseudo-segunda ordem como.

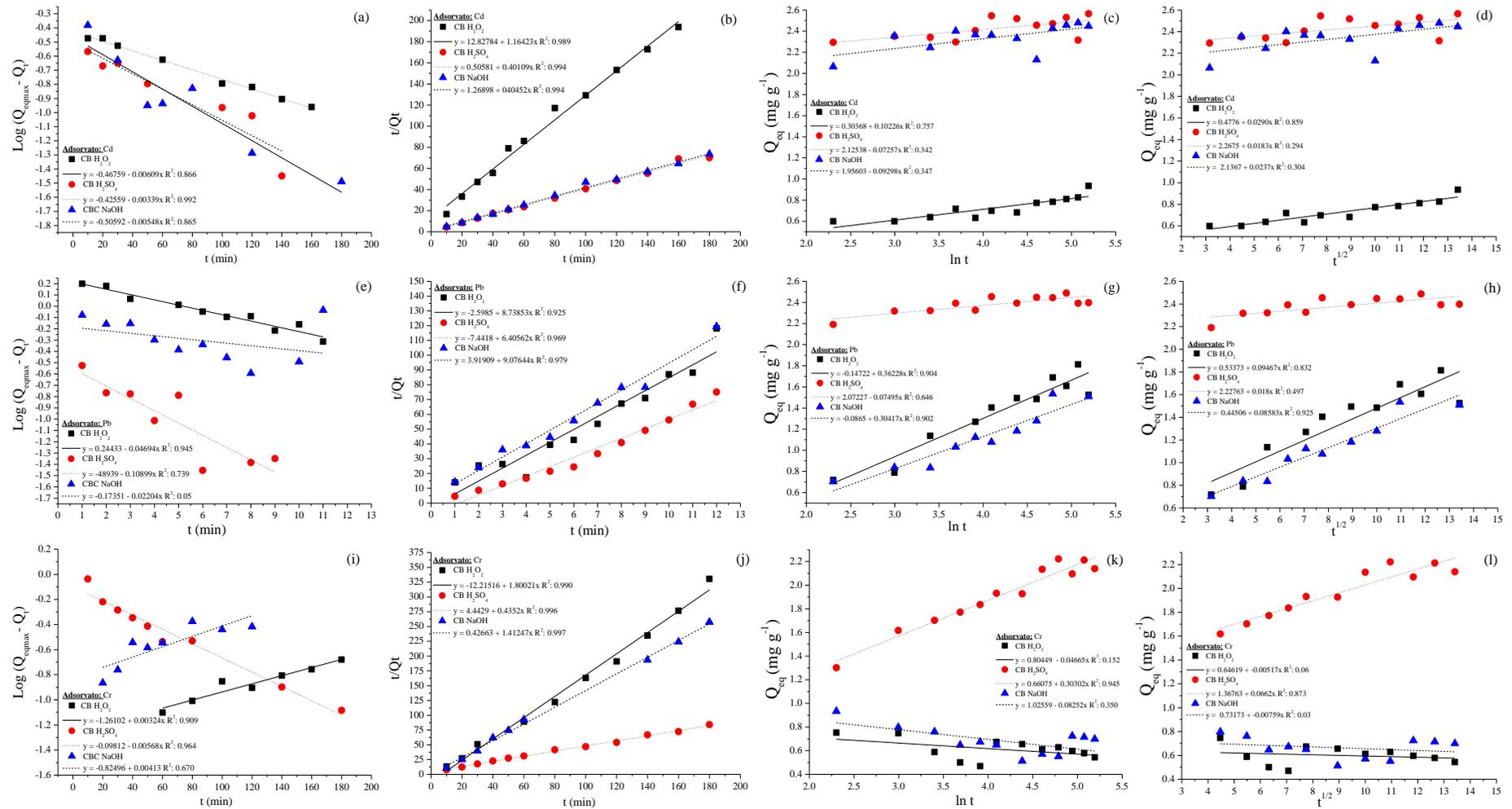


Figura 9 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a, e, i), pseudo-segunda ordem (b, f, j), Elovich (c, g, k) e difusão intrapartícula (d, h, l) para sorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> respectivamente, pelo CB modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor.

### 3.5 Eficiência de adsorção e dessorção

De acordo com a Figura 10, pode-se observar que a % de Remoção dos íons metálicos para os adsorventes estudados que conforme aumenta-se a concentração inicial (C0), há um decréscimo no seu valor, envolvendo nestes casos há saturação da superfície dos adsorventes (BHATTACHARYA et al., 2006). Desta maneira observou-se as maiores eficiências, nas concentrações mais baixas estudadas, somente para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  que foi observado menor eficiência de dessorção, também relatados por Meneghel et al., (2013), Rubio et al., (2013b), Coelho et al., (2014) Schwantes et al., (2015) respectivamente sobre os adsorventes: torta de *Moringa oleífera* L., torta de *Crambe abyssina* H., casca da castanha de caju, cascas de mandioca *in natura*.

A castanha do Brasil, demonstra efeito tampão no pH final da adsorção. Pode-se verificar na Figura 10 que para os adsorventes CB *in natura*, CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e NaOH que ocorre a acidificação do meio relacionada a processos de troca iônica, sendo os adsorventes modificados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  com valores de pH mais baixo. Entretanto, Para a CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , há um efeito contrário, verifica-se uma tendência de o meio alcalinizar após o equilíbrio da adsorção, que pode estar relacionado a quimissorção, demonstrando a complexidade dos mecanismos que envolvem o processo de adsorção (BARTCZAK et al., 2015).

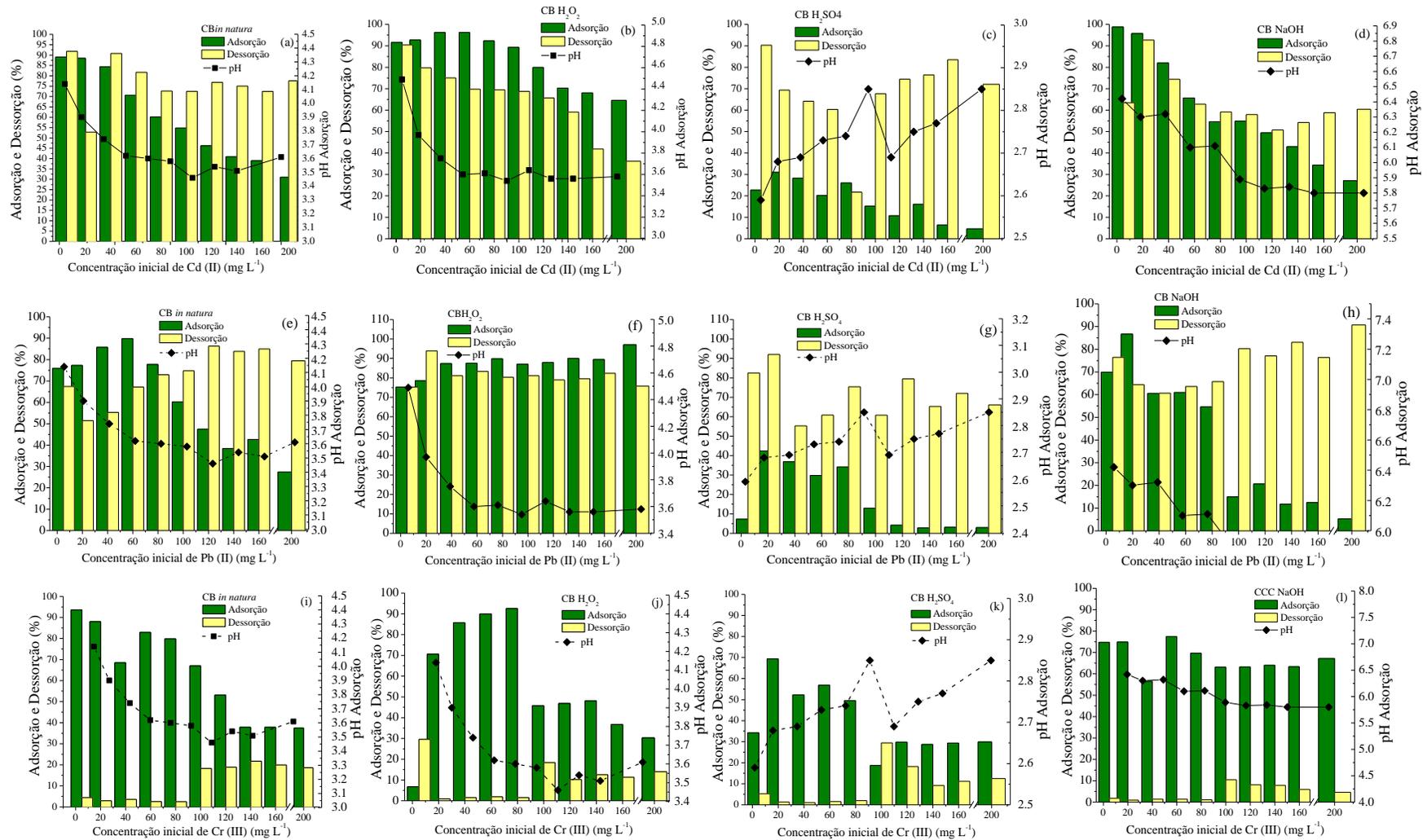


Figura 10 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de Cd<sup>2+</sup> (a, b, c, d), Pb<sup>2+</sup> (e, f, g, h) e Cr<sup>3+</sup> (i, j, k, l), respectivamente, pela *CB in natura* e modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 11, pode-se classificar as isotermas dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pela CB modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Observa-se que para a maioria das isotermas que há diminuição da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração, apresentando características de isotermas do tipo “L” de Langmuir (GILES et al., 1960). Exceto para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Cr}^{3+}$  para CB  $\text{NaOH}$  que apresentaram comportamento de isoterma do tipo “C”.

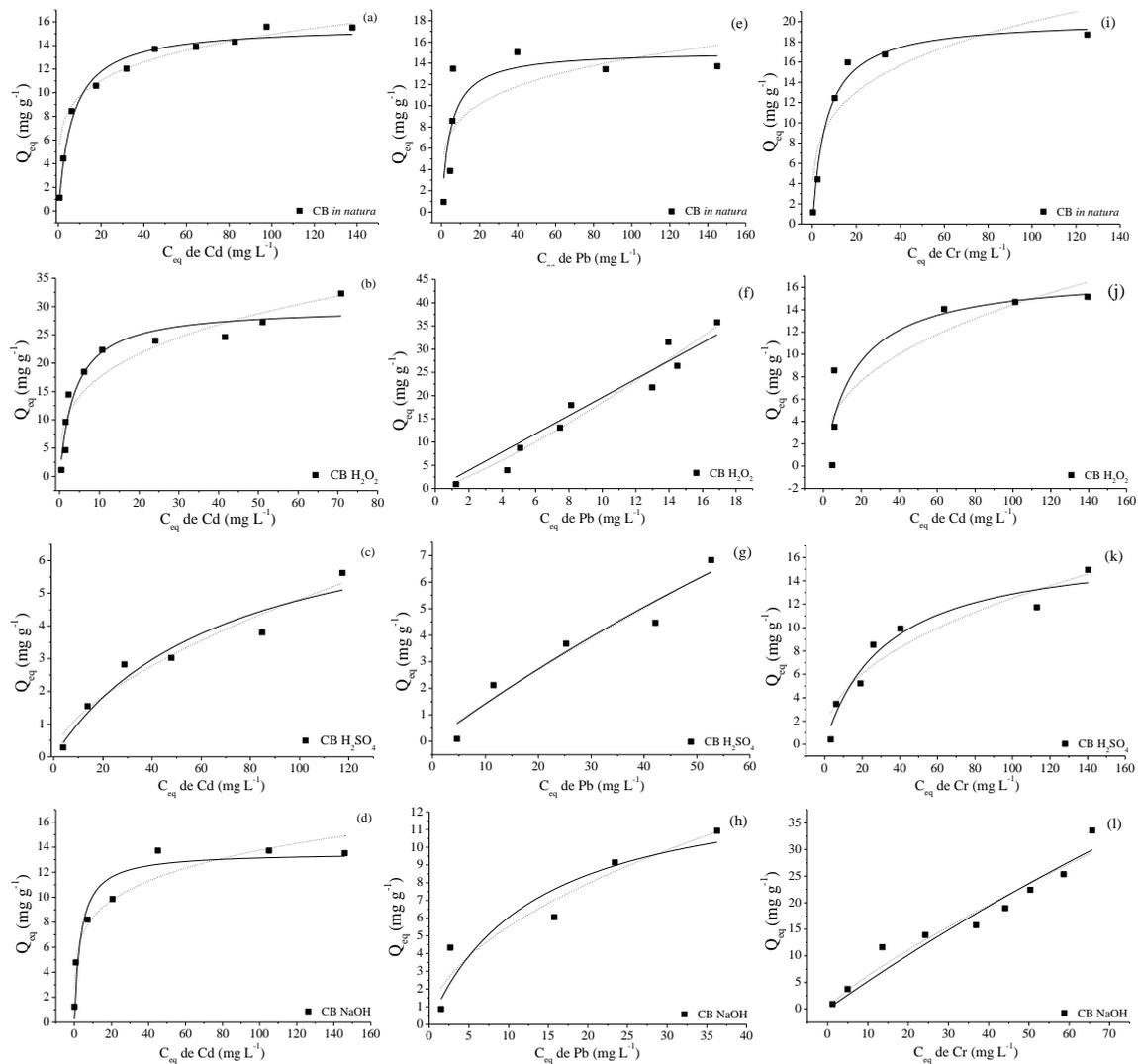


Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (a, b, c, d),  $\text{Pb}^{2+}$  (e, f, g, h) e  $\text{Cr}^{3+}$  (i, j, k, l), respectivamente, pelo CB *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

Fonte: O autor.

De acordo com Giles et al. (1960) as isotermas da classe “L” são favoráveis, na qual demonstram uma tendência ao equilíbrio pela saturação dos sítios ativos dos materiais adsorventes, como em um sistema de monocamadas, que permite inferir a capacidade máxima

de adsorção. Enquanto as isotermas de curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et al, 1960).

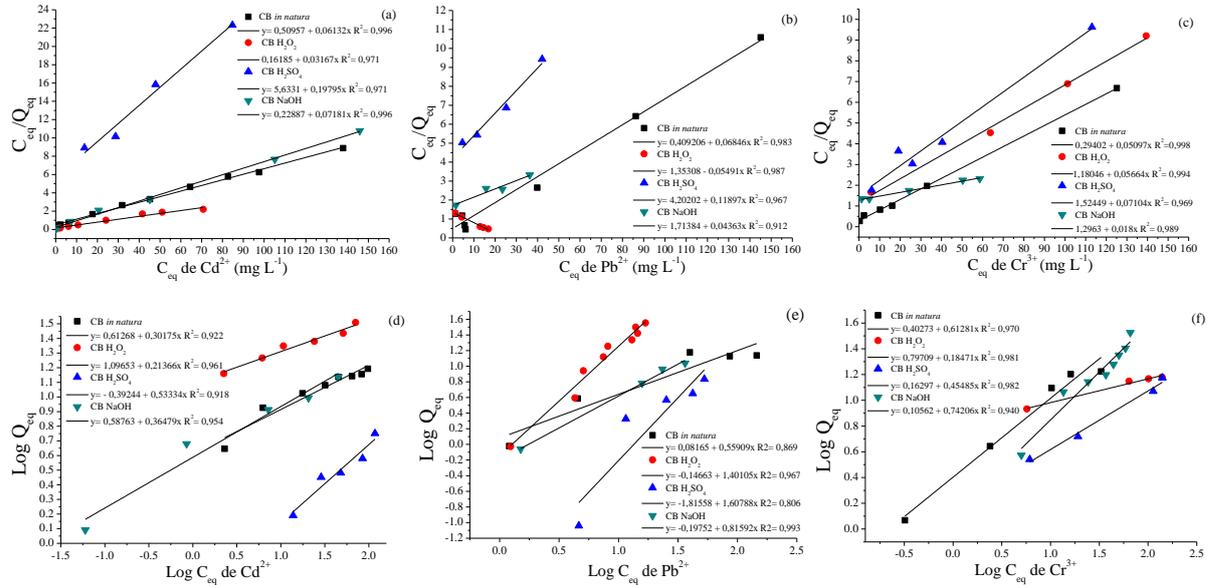


Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes: CB *in natura* e modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH por Langmuir para Cd<sup>2+</sup> (a), Pb<sup>2+</sup> (b), Cr<sup>3+</sup> (c) e Freundlich para Cd<sup>2+</sup> (d), Pb<sup>2+</sup> (e) e Cr<sup>3+</sup> (f).

Fonte: O autor.

Na Tabela 8, observa-se os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich que foram obtidos por modelos lineares (Figura 12) na qual mostraram ser satisfatórios para ambos os modelos, considerando a adsorção em monocamadas e multicamadas. Exceto o íon Pb<sup>2+</sup> pois este não obteve bons ajustes para o modelo de Freundlich, segundo o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), na adsorção sobre a CB H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O parâmetro  $R_L$  de Langmuir considerou favorável a adsorção pois seus valores na Tabela 8 apresentaram-se entre  $0 < R_L < 1$  (SUN et al., 2013), exceto para Pb<sub>2+</sub> que apresentou  $R_L < 0$ .

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich relacionados a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a casca de castanha do Brasil (CB) *in natura* e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH

		----- Constantes de Langmuir -----				---- Constantes de Freundlich ---							
		$Q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	EP	$b$ ou $K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	EP	$R_L$	$R^2$	$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	EP	$n$	EP	$R^2$	
		----- $\text{Cd}^{2+}$ -----											
$\text{Cd}^{2+}$	<i>in natura</i> *	16,3079	0,0780	0,0312	0,0011	0,137	0,996	4,0990	0,049	3,314	0,0329	0,922	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	31,5456	0,0720	0,0051	0,0020	0,493	0,971	12,489	0,024	4,680	0,0189	0,961	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	5,0518	0,9999	1,1151	0,0195	0,004	0,971	0,4051	0,132	1,875	0,0783	0,918	
	NaOH	13,9256	0,1154	0,0162	0,0016	0,233	0,996	3,8693	0,043	2,884	0,0374	0,954	
		----- $\text{Pb}^{2+}$ -----											
$\text{Pb}^{2+}$	<i>in natura</i> *	14,6071	0,2408	0,0337	0,0036	0,129	0,983	1,2068	0,1608	1,789	0,1064	0,869	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	-18,2116	0,0364	-0,0743	0,0031	-0,07	0,987	0,7135	0,0854	0,714	0,0912	0,967	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	8,4055	0,3168	0,4999	0,0125	0,009	0,967	0,0153	0,5165	0,622	0,3820	0,806	
	NaOH	22,9200	0,1771	0,0748	0,0077	0,062	0,912	0,6346	0,0441	1,226	0,0367	0,993	
		----- $\text{Cr}^{3+}$ -----											
$\text{Cr}^{3+}$	<i>in natura</i> *	19,6194	0,0430	0,0150	$8,07\text{e}^{-4}$	0,250	0,998	2,5277	0,0544	1,632	0,0535	0,970	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	17,6554	0,2149	0,0669	0,0023	0,069	0,994	6,2674	0,0254	5,414	0,0144	0,981	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	14,0766	0,3505	0,1083	0,006	0,044	0,969	1,4554	0,0580	2,199	0,0348	0,982	
	NaOH	55,5556	0,0329	0,0329	$9,08\text{e}^{-4}$	0,176	0,989	1,2753	0,1056	1,348	0,0709	0,940	

$Q_m$ : capacidade máxima de adsorção;  $b$  ou  $K_L$ : constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato;  $R_L$ : constante de Langmuir;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $K_f$ : relacionado com a capacidade de adsorção;  $n$ : relacionado com a heterogeneidade do sólido; EP: erro padrão. \*Fonte: Casarin et al. (2015).

A maior  $Q_m$  da CB para o  $\text{Cd}^{2+}$  seguiu a sequência CB,  $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{CB in natura} > \text{CB NaOH} > \text{CB H}_2\text{SO}_4$  com valores de 31,5456, 16,3079, 13,9256 e 5,0518  $\text{mg g}^{-1}$  assim como os resultados encontrados pelas isotermas (Figura 10), mostrando a superioridade da modificação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  de águas. A adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  seguiu a sequência CB NaOH (22,9200  $\text{mg g}^{-1}$ )  $>$  CB *in natura* (14,6071  $\text{mg g}^{-1}$ ), com valores subestimando aqueles encontrados pelas isotermas (Figura 10). A sequência de  $Q_m$  para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  foi maior para CB NaOH  $>$  CB *in natura*  $>$  CB  $\text{H}_2\text{O}_2 >$  CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sendo respectivamente 55,5556, 19,6194, 17,6554 e 14,0766  $\text{mg g}^{-1}$ . O parâmetro  $b$  ou  $K_L$  demonstraram baixa energia de ligação entre os íons metálicos e a CB em todos os casos (Tabela 8), sugerindo baixa afinidade/seletividade da interação metal-ligante, sendo estes facilmente liberados na solução.

Como pode-se observar na Tabela 8, o parâmetro  $n$  de Freundlich, somente esteve abaixo de 1 para  $\text{Pb}^{2+}$  CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , os demais apresentaram valores superiores a 1. De acordo com Khezami e Capart et al. (2005), quando os valores de  $n$  se aproximam de 1, há um forte indício de sítios altamente energéticos e também a ocorrência de adsorção cooperativa ocorre na fase sólido-líquido, envolvendo interações entre as moléculas do próprio adsorvato mais fortes. Entretanto, Skopp (2009) considera que quando  $n > 1$ , não sendo um bom ajuste, por falta de sentido físico.

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), utilizado para verifica se a natureza do processo de adsorção é física ou química, está presente na Tabela 9, na qual, seus parâmetros foram determinados por modelos lineares.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo linear matemáticos de Dubinin-Radushkevich (D-R) relacionados a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre a casca da castanha do Brasil (CB) e modificado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH

	CB <i>in natura</i> *	CB $\text{H}_2\text{O}_2$	CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	CB NaOH	CB <i>in natura</i> *	CB $\text{H}_2\text{O}_2$	CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	CB NaOH	CB <i>in natura</i> *	CB $\text{H}_2\text{O}_2$	CB $\text{H}_2\text{SO}_4$	CB NaOH
	-----Cd-----				-----Pb-----				-----Cr-----			
<i>Qd</i>	$6,4 \text{ e}^{-5}$	$2,79 \text{ e}^{-4}$	$2,89 \text{ e}^{-4}$	$1,62 \text{ e}^{-4}$	$6,27 \text{ e}^{-5}$	0,057	0,014	$5,85 \text{ e}^{-4}$	7,689	$3,87 \text{ e}^{-4}$	$2,12 \text{ e}^{-4}$	$2,12 \text{ e}^{-3}$
<i>E</i>	12,328	16,713	8,310	14,494	16,222	6,690	5,852	9,640	12,721	10,228	11,323	8,345
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,926	0,934	0,876	0,972	0,739	0,968	0,835	0,756	0,970	0,933	0,860	0,981

*Qd*: capacidade máxima de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ ); *E*: energia média de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ); *R*<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. \*Fonte: Casarin et al. (2015).

A energia média de sorção (*E*), segundo Wan Ngah e Hanafiah (2008), quando  $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , há o predomínio de adsorção química no sistema, entretanto, se  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  a natureza do processo é física. Pode-se afirmar neste caso que houve o predomínio de quimissorção na maioria dos casos, exceto para CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CB  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , na qual sugere-se a ocorrência de fissorção.

### 3.6 Termodinâmica de adsorção

O valor negativo de variação de energia livre ( $\Delta G$ ), na Tabela 10, para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  sobre a CB *in natura* e NaOH,  $\text{Pb}^{2+}$  sobre CB  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre CB *in natura* é uma indicação de um processo espontâneo e favorável pelo qual não é necessária nenhuma entrada de energia a partir do exterior do sistema (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008). Ainda sobre os valores de  $\Delta G$  é possível verificar que eles diminuem com o aumento da temperatura, e segundo Farooq et al. (2011), esta diminuição dos valores de  $\Delta G$  à medida que a temperatura aumenta, ilustra um aumento na espontaneidade do processo. Em casos  $\Delta G$  são positivos, e tendem a aumentar com o aumento da temperatura, indicando que houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que a reação não é espontânea (SARI et al., 2007).

Tabela 10 – Valores de  $Q_{eq}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  sobre a casca da castanha do Brasil (CB) modificado quimicamente com  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$

	T °C	Cd <sup>2+</sup>					Pb <sup>2+</sup>					Cr <sup>3+</sup>				
		Q <sub>eq</sub>	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>	Q <sub>eq</sub>	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>	Q <sub>eq</sub>	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>
CB <i>in natura</i> *	15	3,99	-10,27				4,13	5,54				3,37	-6,89			
	25	4,00	-10,63				4,12	5,74				3,51	-7,13			
	35	4,00	-10,98	1,120	0,030	0,960	4,15	5,94	-12,05	-0,002	0,956	3,59	-7,37	4,85	0,024	0,988
	45	4,01	-11,34				4,12	6,13				3,67	-7,61			
	55	4,02	-11,69				4,12	6,33				3,92	-7,85			
CB H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15	1,08	19,93				3,49	-57,54				5,36	38,44			
	25	0,98	20,26				7,27	-59,76				4,22	38,87			
	35	-0,29	20,60	10,26	-33,55	0,221	10,73	-61,98	6,374	221,9	0,970	4,57	39,30	26,0	-43,10	0,997
	45	0,41	20,93				10,75	-64,19				4,39	39,73			
	55	7,41	21,27				4,23	-66,41				6,34	40,16			
CB H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	5,75	62,90				9,66	87,90				7,68	31,08			
	25	6,72	64,14				7,65	88,01				7,53	31,25			
	35	6,38	65,39	27,09	-124,3	0,861	11,47	88,11	84,77	-10,85	0,999	7,50	31,42	26,6	-17,05	0,992
	45	7,18	66,63				9,63	88,22				7,94	31,59			
	55	0,36	67,87				9,65	88,33				6,27	31,76			
CB NaOH	15	10,85	-1,17				8,09	6,16				11,32	12,96			
	25	9,96	-1,26				3,72	5,56				10,98	12,91			
	35	10,80	-1,35	1,457	9,116	0,203	10,91	4,96	23,37	59,80	1,000	11,40	12,87	14,3	4,713	0,001
	45	9,78	-1,44				5,41	4,36				11,66	12,82			
	55	11,46	-1,53				6,15	3,76				11,51	12,77			

$Q_{eq}$ : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ );  $\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs ( $KJ\ mol^{-1}$ );  $\Delta H$ : variação da entalpia ( $KJ\ mol^{-1}$ );  $\Delta S$ : variação da entropia ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ); T: Temperatura ( $^{\circ}C$ ). \*Fonte: Casarin et al. (2015).

O valor positivo da entropia ( $\Delta S$ ) para os íons  $Cd^{2+}$  CB *in natura*, CB NaOH, para Pb, CB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CB NaOH, para  $Cr^{3+}$ , CB *in natura* e CB NaOH (Tabela 10) sugerem um aumento na desordem na interface sólido líquido, indicando um aumento da aleatoriedade, do sistema (PAVAN et al., 2008). O valor negativo de  $\Delta S$  mostra diminuição na desordem interface sólido líquido durante a adsorção do chumbo.

Os valores de  $\Delta H$  positivos, como observado em todos os casos exceto para  $Pb^{2+}$  CB *in natura*, indicam um sistema endotérmico (PAVAN et al., 2008). Já para o valor negativo de  $\Delta H$  indica a natureza exotérmica da adsorção (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008). Além de que os valores de  $\Delta H$  superiores a  $40\ KJ\ mol^{-1}$  sugerem a quimissorção somente para CB NaOH para o íon  $Pb^{2+}$ , corroborando com aqueles encontrados pelos  $E$  de D-R (Tabela 9), entretando os demais metais e seus respectivos adsorventes os valores de  $\Delta H$  sugeriram a ocorrência de fiossorção (MIMURA et al., 2010).

## 4 CONCLUSÃO

A modificação da casca da castanha do Brasil (CB) demonstrou diferenças em sua estrutura, morfologia, porosidade, ponto de carga zero e estabilidade térmica, após o pré-tratamento com NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alterando a quantidade adsorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>.

A variação do pH pouco influenciou nos testes de adsorção e a massa de 200 mg demonstrou alta taxa de adsorção com o tempo de equilíbrio ocorrendo em 40 min.

O processo de adsorção para os íons metálicos demonstrou a eficiência destes adsorventes na descontaminação de águas. Ocorreu o predomínio de adsorção em monocamadas, pelos bons ajustes obtidos pelo modelo linear de Langmuir,

A quimiossorção regeu o processo de forma significativa, de acordo com os modelos de pseudo-segunda ordem e Dubnin-Radushkevich, mesmo em alguns casos ocorrendo a fisiossorção, demonstrando a complexidade no processo de adsorção.

Assim a casca da castanha do Brasil obteve maior eficiência de remoção de Cd<sup>2+</sup> ao ser modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e maior eficiência de remoção de Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, ao ser modificada com NaOH.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.

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

BARTCZAK, P.; NORMAN, M.; KLAPSZEWSKI, L.; KARWANSKA, N.; KAWALEC, M.; BAVZYNSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; ZARDTA, J.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T. Removal of nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 1-14, 2015.

BHATTACHARYA A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 43-51, 2006.

CASARIN, J. ; GONÇALVES Jr., A. C. ; COELHO, G.F. ; CORAZZA, M. Z. ; OLIVEIRA, F. M. ; TARLEY, C. R. T. ; PINHEIRO, A. ; MEIER, M. ; DRAGUNSKI, D. C. . Adsorption of Metallic Ions Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> from Water Samples Using Brazil Nut Shell as a Low-Cost Biosorbent.. In: Ajay Kumar Mishra. (Org.). **Smart Materials for Waste Water Applications**. 1ed. United Kingdom: Wiley-Scrivene: MA. Publishers, p. 313-334, 2015.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área supercifical específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 1153-1162, 2009.

COELHO G. F., CONÇALVES Jr. A. C., TARLEY C. R. T., CASARIN J., NACKE N., FRANZISKOWSKI M. A., Removal of metal ions Cd (II), Pb (II) and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anarcadium occidentale* L., **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514-525, 2014.

COELHO, G. F., GONÇALVES Jr. A. C., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., FERNÁNDEZ-CALVINÓ, D., ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., NÚÑEZ-DELGADO, A., Competitive and non-competitive cádmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1496-1503, 2016.

DHANKHAR, R.; HOODA, A. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, **Environmental Technology**, v. 32, n. 5, p. 467-491, 2011.

DUBININ M. M., RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated CHARCOAL, Proceedings of the National Academy of Sciences. USSR **Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331–337, 1947.

ERCAN, Ö.; AYDIN, A. Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 865-872, mai. 2013.

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

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

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p 2-10. 2010.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution, **Journal of Physical Chemistry**. v. 57, p. 385–471, 1906.

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

GONÇALVES Jr., A C., COELHO, G. F., SCHWANTES, D., RECH, A. L., CAMPAGNOLO, M. A., MIOLA, A. Jr. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-370, 2016.

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.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013b.

GONÇALVES, Jr., A. C.; RUBIO, F.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; DRAGUNSKI, D. C.; STREY, L.; The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 3, p.306-311, 2013a.

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

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

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

KHAFALOU, M., KNANI, S., HACHICHA, M.A., BEN LAMINE, A. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, 350-356p. 2003.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 223-231. 2005.

KIRAN, B. M.; SRIKANTASWAMY, S.; PALLAVI, H. V.; MANOJ, V.; TASNEEM, T. A Study on utilization of Groundnut Shell as biosorbant for Heavy metals removal. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 2, n. 1, p.173-186, fev. 2013.

KUYUCAK, N.; VOLESKY B. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 33, n. 7, p. 815–855. 1988.

LANGMUIR, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**. v. 38, n. 11, p. 2221–2295. 1916.

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

MELZER, M., BLINA, J., BENSAXHIRA, A., VALETTE, J., BROUST, F., Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**. 104, 448-460. 2013.

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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from wastewater. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284. 2010.

MOREIRA, R. C.; LIMA, J. S.; SILVA, G. C.; CARDOSO, J. E. Resistance to gummosis in wild cashew genotypes in northern Brazil. **Crop Protection**, v.52, n10, p.10-13. 2013.

MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, 134-179p. 2008. DOI: 10.1080/05704920701829043

NACKE, H., GONÇALVES, Jr., CAMPAGNOLO, M. A., COELHO, G. F., SCHWANTES, D., SANTOS, M. G., BRIESCH Jr., D. L., ZIMMERMANN, J. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from Water by *Jatropha curcas* L. as biosorbent, **Open chemistry**, v. 14, p. 103-177. 2016.

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.

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

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª edição, São Paulo, Cengage Learning, 2010. 700p.

PICARDO, M.; FERREIRA DA COSTA A. Continuous thorium biosorption - Dynamic study for critical bed depth determination in a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v.100, n. 1, p. 208-210, 2009.

QUINTANS-FONDO, A. FERREIRA-COELHO, G, PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAZ-ESTEVEZ, M.; FERNANDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A.. As(V)/Cr(VI) pollution control in soils, hemp waste, and other by-products: competitive sorption trials. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 19, p. 19182-19192, 2016a.

QUINTANS-FONDO, A.; FERREIRA-COELHO, G.; PARADELO-NUNEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTEVEZ, M. FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 14, p. 14676-14685, 2016b.

QUINTÁNS-FONDO, A; FERREIRA-COELHO, G.; PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Promoting sustainability in the mussel industry: Mussel shell recycling to fight fluoride pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, n. 10, p. 485-490, 2016c.

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.25-40, 2013b.

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.227-233, 2013a.

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., CAMPGNOLO, M. A., SANTOS, M. G., MIOLA, A. Jr., LEISMANN, E. A. V. *Crambe pie* modified for removal of cádmium, lead and chromium from aqueous solution. **International Journal of Current Research**. v. 7, n. 10, p. 21658-21669, 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. V. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of Chemistry**, v.2016, p.1-15, 2016.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SINGHA, B.; DAS S.K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, n. 1, p. 221–232, 2011.

SKOPP, J. Derivation of the Freunlich Adsorption isotherm from kinetics. **Journal of Chemical Education**, v. 86, p. 1341-1343. 2009.

SMIDT, W.; MEISSL, K; The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v, 27, p. 268-276, 2007.

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

SUN, C.-J.; SUN, L.-Z.; SUN, X.-X.; Graphical Evaluation of the Favorability of Adsorption Processes by Using Conditional Langmuir Constant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14251–14260, 2013.

SUWALSKY, M.; CASTRO, R.; VILLENA, F.; SOTOMAYOR, C. P. Cr (III) exerts stronger structural effects than Cr (VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, n. 4, p. 842–849, 2008.

WANNGAH, 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, n. 10, 3935-3948p. 2008.

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

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 V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho além de atender ao apelo econômico e social também atende de forma direta ao apelo tecnológico e ambiental na qual este estudo científico de sustentabilidade ambiental pode ser aplicado em todo o território nacional e futuramente em outros países.

A utilização dos resíduos da espécie proposta: casca da castanha de caju (*Anarcadium occidentale* L.), caroço de açaí (*Euterpe oleraceae* L.), casca da castanha do Brasil (*Bertholletia Excelsa* HBK) como matéria prima para desenvolvimento de adsorvente, oferece alternativas de cultivo agrícola que além de atender questões relacionadas à produção de material energético e alimentação humana a nível nacional, também oferece uma alternativa na utilização dos seus co-produtos como adsorventes de contaminantes ambientais além destas espécies auxiliarem na recuperação de compartimentos hídricos contaminados.

Certamente este trabalho representa uma alternativa inédita e sustentável na recuperação e remediação de águas para todas as regiões afetadas

No aspecto econômico, a alta eficiência e baixo custo na redução das concentrações de metais pelos adsorventes modificados foi observada neste estudo, possibilitando a aplicação destes materiais diretamente em compartimentos hídricos contaminados de todo o território nacional.

A casca da castanha de caju (CC), caroço de açaí (CA) e castanha do Brasil (CB) apresentaram importantes características na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , mesmo recebendo tratamento prévio simples com soluções químicas modificantes, podem ser economicamente viáveis em condições de larga escala, podendo esta técnica ser replicada em todo o território brasileiro, por ser um país com alto potencial de geração de resíduos agroindustriais, bem como em todo o mundo.

O trabalho apresentado apresenta uma grande contribuição social considerando que a descontaminação dos mananciais hídricos por meio da utilização dos adsorventes propostos, representa uma melhoria considerável na qualidade de vida da população das regiões estudadas.

Portanto, este trabalho apresenta uma nova alternativa de geração de mão de obra e renda para a comunidade agropecuária das culturas estudadas bem como para todo o território nacional diversificando as alternativas agrícolas com o cultivo de espécies vegetais sustentáveis e de grande interesse ambiental e econômico. Toda a comunidade poderá ser beneficiada por meio desta nova proposta de controle ambiental sustentável.

Pode-se verificar nesta pesquisa, que a MEV para CC, CA e CB apresentaram estruturas irregulares, esponjosas e heterogêneas e pelo IR pode se observar a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, em ambas análises conferem ao adsorvente características favoráveis à adsorção. O pH<sub>PCZ</sub> dos adsorventes alteração pelas soluções em todos adsorventes. As condições ótimas de adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> foram: pH: 5,0; massa do adsorvente: 4 g L<sup>-1</sup> e tempo de equilíbrio de 40 min.

De maneira geral os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de quimiossorção. A maior eficiência de remoção foi obtida nas concentrações iniciais na maioria dos casos estudados, com altas taxas de dessorção para Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> e baixas taxas de dessorção para Cr<sup>3+</sup>.

A maioria dos materiais se ajustaram para o modelo de Langmuir e outros para modelo de Freundlich sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas, prevalecendo a adsorção em monocamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou que o processo foi espontâneo.

A casca da castanha de caju modificada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH possui potencial para maior eficiência de remoção de metais de água, em comparação a CC *in natura*, sendo as melhores taxas de adsorção para Cd<sup>2+</sup> obtida após a modificação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH, para Pb<sup>2+</sup> com CC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Cr<sup>3+</sup> com CC NaOH.

O caroço de açaí apresentou maior eficiência de remoção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de água, em comparação a CA *in natura*, ao ser modificada com NaOH e na remoção do íon Cr<sup>3+</sup> os resultados foram melhores após a modificação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A casca da castanha do Brasil obteve maior eficiência de remoção de Cd<sup>2+</sup> ao ser modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e maior eficiência de remoção de Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, ao ser modificada com NaOH.

Porém, futuramente demais estudos podem ser realizados a fim aumentar o potencial de remoção deste adsorvente, como por exemplo, a modificação física-química.

Desta maneira, verifica-se que a aplicabilidade deste trabalho pode complementar as etapas finais da cadeia produtiva e aumentar o potencial adsorvente deste biossorvente. Estudos direcionados para esta finalidade e dentre outras atividades agroindustriais, irão contribuir e incentivar o aproveitamento de resíduos, aumentando a cadeia produtiva, gerando retorno econômico para produtores rurais, fábricas, e mão de obra, contribuindo com a parte social, beneficiando a população brasileira e se possível, de todo o mundo.