

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**



**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes  
Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**

Doutorando: *Júlio César Pacheco Vaghetti*

Orientador: Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

*Tese de Doutorado submetido ao Programa de  
Pós-Graduação em Química.*

**Junho de 2009**

**Porto Alegre-RS**

A presente tese foi realizada pelo autor, sendo que todas as colaborações a esse trabalho estão devidamente citadas nos agradecimentos que se seguem, os procedimentos práticos foram executados no Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica – LATAMA – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período entre janeiro de 2007 e junho de 2009 sob orientação do Prof. Dr. Éder Cláudio Lima. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora.

**Comissão examinadora:**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elina Bastos Caramão

Prof. Dr. Flávio André Pavan

Prof. Dr. Caciano Zapata

Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari

Júlio César Pacheco Vaghetti

Dedico este trabalho as pessoas que sempre estiveram ao meu lado, entre elas minha mãe Carmem e meu irmão Paulo, minha esposa Rita e meus filhos Pedro e João e a minha enteada Michelli. Também dedico esse trabalho as pessoas que não estão mais presentes como meu pai Dorval e avó Gessi, que Deus abençoe a todos.

## **Agradecimentos:**

Ao grande Orientador e amigo Prof. Dr. Éder Cláudio Lima, pela paciência e dedicação inesgotáveis.

Especialmente aos professores e amigos Fábio Gonçalves Bohrer, Maria Augusta de Luca e Silvio Luis Pereira Dias, pelo referencial de eficiência e sabedoria pelo qual procurei nortear minha vida acadêmica.

Ao meu Grande colega, amigo e irmão científico que me recepcionou na pesquisa em química analítica, Jorge de Lima Brasil e a sua esposa Márcia.

Aos alunos de iniciação científica: Araci Araujo dos Santos Jr, Nathalia Marcolini Simon e Bruna Muller da Cunha, pelo empenho ao trabalho.

Às amigas colegas de laboratório e de disciplinas de pós-graduação, Natali Farias Cardoso, Betina Royer e Tatiana Calvete pelas incansáveis gentilezas.

Aos colegas servidores técnicos-administrativos: Alex, Carlos Lima, José dos Santos, José Iracy, Zenaide, Jaqueline, Alexandro, Antonio, Maria Demétrio, Antonieta, Ricardo Pires, Paulo Silva, Mariza, Pedro, André, Alexandre, Raul, Pedro, Francisco, Joyce, Paulo Brenner, Fabiana, Regis, Fernando, Gládis, Régis Barlen, Luzia, Kátia, Nara, Isaias, Carlos Leiria, Edison, Genoveva, Regina, Mara, Adriana e Luiza pelo excelente serviço prestado à comunidade acadêmica do instituto de química.

Aos professores pertencentes à comissão gestora do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica: Raquel, Cesar, Aloir, Liane, Adriano e Paulo pela flexibilização de meus horários de trabalho no LAMAT para conclusão desta tese.

Ao atual diretor desse instituto prof. Roberto de Souza e seus antecessores Annelise Engel Gerbase e Dimitrios Samius por acreditar na qualificação do corpo técnico desta unidade.

A minha esposa Rita e mãe Carmem que sempre me auxiliaram nos momentos mais difíceis.

A população brasileira que pagando seus impostos contribuem para a existência da universidade pública e com qualidade.

A Deus por conceder paz e saúde a mim e a todas as pessoas com quem convivo.

## **Trabalhos publicados a partir dos dados experimentais obtidos nesta tese:**

Vagheti, J.C.P., Lima E.C., Royer B., Brasil, J.L., da Cunha, B.M., Simon, N.M., Cardoso, N.F., Noreña, C.P. Z., “*Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study*”. **Biochemical Engineering Journal**, **2008**, v.42, pp 67-76. **DOI:** 10.1016/j.bej.2008.05.021

Vagheti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., da Cunha, B.M., Cardoso, N.F., Brasil, J. L., Dias, S.L.P. “*Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions*”. **Journal of Hazardous Materials**, **2009**, v.162, PP 270-280. **DOI:** 10.1016/j.jhazmat.2008.05.039

Vagheti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Cardoso, N.F., Martins, B., Calvete, T. “*Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution*”, **Separation Science and Technology**, **2009**, v. 44, pp. 615-644. **DOI:** 10.1080/01496390802634331

## **Abreviaturas:**

TTD – Do inglês Target Organ Toxicity Dose – Dose diária máxima de ingestão de uma substância tóxica ao organismo.

PW – Do inglês Pinon Waste – resíduos do pinhão.

PNS – Do inglês Pecan Nutshell – casca de noz pecã.

RNA – Do Inglês ribonucleic acid – ácido ribonucleico.

DNA – Do Inglês deoxyribonucleic acid – ácido desoxirribonucleico.

HDL – Do Inglês High Density Lipoprotein – lipoproteína de alta densidade.

FAAS – Do Inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry –Espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama.

FTIR – Do Inglês Fourier transform infrared spectroscopy – Espectroscopia de Absorção de radiação na região do infravermelho.

CHN – Do inglês carbon, hydrogen, and nitrogen Elemental analysis – Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

SEM – Do inglês scanning electronic microscopy – Microscopia eletrônica de varredura.

BET – Método criado por Brunauer, Emmett e Teller que calcula a área superficial total de um sólido por unidade de massa.

BJH – Método criado por Barret, Joyner e Halenda que calcula a distribuição dos tamanhos de poros.

## Índice de tabelas

Tabela I. Capacidades de adsorção de uma biomassa modificada quimicamente e <i>in natura</i> .....	11
Tabela II. Condições experimentais de dessorção dos íons metálicos nos bio sorventes PNS e PW.....	27
Tabela III. Propriedades químicas dos bio sorventes PNS e PW.....	31
Tabela IV. Parâmetros cinéticos para Cr(VI), utilizando PW como adsorvente nas condições de temperatura de 25 °C, pH 2,0 e dosagem de bio sorvente de 5,0 g l <sup>-1</sup> .....	47
Tabela V. Parâmetros cinéticos para adsorção de íons de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) utilizando PNS como bio sorvente, em condições de temperatura fixadas em 25 °C, pH 5,5, dosagem de bio sorvente de 4,0 g l <sup>-1</sup> para Pb(II) e 5,0 g l <sup>-1</sup> para Cu(II) e Mn(II).....	49
Tabela VI. Parâmetros cinéticos de adsorção para íons de Cr(III), Fe(III) e Pb(II) no bio sorvente PNS, utilizando as seguintes condições: temperatura de 25 °C e dosagem de bio sorvente de 4,0 g l <sup>-1</sup> para os três metais, pH 5,5 para Cr(III) e Zn(II) e pH de 4,0 para íons de Fe(III).....	50
Tabela VII. Parâmetros de isotermas de adsorção para íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) em PNS e Cr(VI) em PW utilizando sistemas em batelada a 25 °C por 120 minutos, com dosagem de 4,0 g l <sup>-1</sup> de bio sorvente para adsorção de Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) e 5 g l <sup>-1</sup> para Cu(II), Mn(II) e Cr(VI), condições de pH em 5,5 para íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III) e Zn(II), pH 4 para íons de Fe(III) e pH 2 para íons Cr(VI).....	70
Tabela VIII. Resultados de capacidade de adsorção dos sistemas (adsorvente e adsorvato) formados bem como alguns dos parâmetros experimentais utilizados.....	71
Tabela IX. Comparação entre capacidade máxima de adsorção de íons de Cr(III), Fe(III) e Zn(II) em diferentes bio sorventes.....	72
Tabela X. Comparação entre capacidade máxima de adsorção de íons de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) em diferentes bio sorventes.....	73
Tabela XI. Comparação entre capacidade máxima de adsorção de íons de Cr(VI) em diferentes bio sorventes.....	74

## Índice de figuras

Figura 1. Esquema de adsorção em batelada, na etapa 1, além do biossorvente, são adicionados aos frascos soluções (em pH apropriados) contendo íons metálicos para a ocorrência da adsorção, na etapa 2 esses sistemas são agitados horizontalmente para efetivação do contato.....	24
Figura 2. Espectro de infravermelho (FTIR) da casca de noz pecã, utilizando resolução de $4\text{ cm}^{-1}$ com 100 varreduras acumuladas entre $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ .....	28
Figura 3. Espectro de infravermelho (FTIR) da casca de pinhão, utilizando resolução de $4\text{ cm}^{-1}$ com 100 varreduras acumuladas entre $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ .....	30
Figura 4. Microscopia de varredura de elétrons do biossorvente PNS: A) visão transversal da fibra com 1.000X; B) visão longitudinal da fibra, 1.000X.....	32
Figura 5. Microscopia de varredura de elétrons para o biossorvente PW: A) vista transversal da fibra 2.000X, B) vista de algumas cavidades na fibra, 20.000X.....	33
Figura 6. Distribuição de tamanhos de poros para o biossorvente obtidos pelo método BJH, A) para o PW, B) para o PNS.....	34
Figura 7. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Cu(II) em concentração de $100\text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de $5\text{ g l}^{-1}$ e tempo de agitação de 120 minutos.....	35
Figura 8. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Mn(II) em concentração de $100\text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de $5\text{ g l}^{-1}$ e tempo de agitação de 240 minutos.....	36
Figura 9. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Pb(II) em concentração de $100\text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de $4\text{ g l}^{-1}$ e tempo de agitação de 180 minutos.....	36
Figura 10. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Cr(III) em concentração de $200\text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de $4\text{ g l}^{-1}$ e tempo de agitação de 120 minutos.....	37



Figura 11. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Zn(II) em concentração de 200 mg l <sup>-1</sup> , biossorvente PNS na dosagem de 4g l <sup>-1</sup> e tempo de agitação de 120 minutos.....	37
Figura 12. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Fe(III) em concentração de 200 mg l <sup>-1</sup> , biossorvente PNS na dosagem de 4g l <sup>-1</sup> e tempo de agitação de 120 minutos.....	38
Figura 13. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Cr(VI) em concentração de 250 mg l <sup>-1</sup> , biossorvente PW na dosagem de 5g l <sup>-1</sup> e tempo de agitação de 600 minutos. ....	38
Figura 14. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Cu (II) à 25 °C, utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 100,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.....	41
Figura 15. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Pb(II) à 25 °C, utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 100,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.....	41
Figura 16. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Mn(II) à 25 °C, utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 100,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.....	42
Figura 17. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Cr(III) à 25 °C utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 200,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.....	42
Figura 18. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Zn(II) à 25 °C utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 200,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.....	43
Figura 19. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Fe(III) à 25 °C utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 200,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.....	43

Figura 20. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Cr(VI) à 25 °C utilizando PW como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 250,0 mg l <sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3. ....	44
Figura 21. Curvas cinéticas não-lineares aplicadas na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando PW à 25 °C, pH 2,0 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l <sup>-1</sup> . Os símbolos , representam concentrações iniciais de 500,0, 700,0 e 1000,0 mg l <sup>-1</sup> respectivamente. ....	46
Figura 22. Modelo de difusão intrapartícula aplicado na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando PW à 25 °C, pH 2,0 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l <sup>-1</sup> . Os símbolos representam concentrações iniciais de 500,0, 700,0 e 1000,0 mg l <sup>-1</sup> respectivamente. ....	46
Figura 23. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Cu(II) em PNS, para três níveis de concentração, n=3, na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 5.0 g l <sup>-1</sup> . ....	51
Figura 24. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Mn(II) em PNS para três níveis de concentração, n=3, na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 5.0 g l <sup>-1</sup> . ....	52
Figura 25. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Pb(II) em PNS para três níveis de concentração, n=3, na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 4,0 g l <sup>-1</sup> . ....	53
Figura 26. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Cr(III) em PNS para três níveis de concentração, n=3, na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 4,0 g l <sup>-1</sup> . ....	54
Figura 27. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Fe(III) em PNS para três níveis de concentração, n=3, na temperatura de 25 °C, pH 4 e dosagem de biossorvente de 4,0 g l <sup>-1</sup> . ....	55
Figura 28. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Mn(II) em PNS para três níveis de concentração, n=3, na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l <sup>-1</sup> . ....	56
Figura 29. Modelo cinético de difusão intrapartícula aplicado a adsorção de íons metálicos de Cu(II), Pb(II) e Mn(II) no biossorvente PNS, em três níveis de concentração com n = 3. ....	59
Figura 30. Modelo cinético de difusão intrapartícula aplicado a adsorção de íons metálicos de Fe(III), Zn(II) e Cr(III) no biossorvente PNS, em três níveis de concentração com n = 3. ....	60
Figura 31. Esquema mostrando o possível mecanismo ocorrido durante a adsorção íons de Cr(VI) no biossorvente PW. ....	62

Figura 32: Possível mecanismo ocorrido na adsorção e dessorção de íons metálicos em PNS.....	63
Figura 33. Percentual de dessorção de íons metálicos de Zn(II), Fe(III) e Cr(III) do biossorvente PNS após uma hora de contato sob agitação com diferentes soluções de eluentes.....	65
Figura 34. Percentual de dessorção de íons metálicos de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) do biossorvente PNS após uma hora de contato sob agitação com diferentes soluções de eluentes.....	66
Figura 35. Isotermas de adsorção de íons de Cr(VI) no biossorvente PW, utilizando procedimento em batelada (n = 3) a 25 °C, dosagem de biossorvente de 5,0 g l <sup>-1</sup> , pH 2 e tempo de contato de 10 horas. ....	67
Figura 36. Modelos de isotermas de adsorção de Zn(II), Cu(II) e Cr(III) em PNS, utilizando procedimento em batelada (n = 3) a 25 °C, dosagem de biossorvente de 5,0 g l <sup>-1</sup> , pH 2 e tempo de contato de 10 horas, obs.: para adsorções de íons de Cu(II) a curva de Redlich-pertenson se sobrepõe a curva de Langmuir.....	68
Figura 37. Modelos de isotermas de adsorção de Mn(II), Pb(III), Fe(III) em PNS, utilizando procedimento em batelada (n = 3) a 25 °C, dosagem de biossorvente de 4,0 g l <sup>-1</sup> , pH 5,5 e tempo de contato de 120 minutos, obs.: para adsorções de íons de Mn(II) e Pb(II) a curva de Redlich-pertenson se sobrepõe a curva de Langmuir.....	69

## Resumo

Esta tese apresenta a aplicação de biossorventes alternativos obtidos a partir da casca da noz pecã (*Carya illinoensis*) e da casca do pinhão (*Araucaria angustifolia*) na remoção de íons metálicos tóxicos presentes em soluções aquosas. O biossorvente de casca de nozes foi aplicado com sucesso na remoção dos íons metálicos: Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III) e Zn(II), enquanto que o biossorvente obtido a partir da casca de pinhão apresentou, também, excelente capacidade de adsorção de íons de Cr(VI) em soluções contaminadas pelo mesmo.

Os biossorventes casca de nozes PNS (do inglês: pecan nutshell) e casca de pinhão PW (do inglês: Piñon Waste) foram caracterizados química e fisicamente através de: isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia de varredura eletrônica, análise elementar, determinação da composição mineral e quantificação de grupos funcionais.

A capacidade de adsorção desses biossorventes foi investigada utilizando procedimentos de biossorção em batelada. Os efeitos causados pela modificação de parâmetros experimentais como pH, dosagem de biossorvente e concentração inicial dos íons nos sistemas de adsorção também foram pesquisados. Testou-se a adequação de cinco modelos de cinética de adsorção aos dados experimentais obtidos com o biossorvente PNS, constatou-se que os modelos de ordem-fracionária e o de difusão intrapartícula apresentaram os melhores resultados. Já para adsorções de Cr(VI) em PW o melhor modelo cinético foi o de quimiossorção de Elovich, apresentando taxas de biossorção de 284,9, 396,9 e 461,5 mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> para os níveis de concentração inicial de Cr(VI) de 500,0, 700,0 e 1000,0 mg l<sup>-1</sup> respectivamente.

O estudo do equilíbrio de adsorção envolveu a aplicação dos modelos de isotermas de: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais no intuito de verificar o modelo mais apropriado para descrever os sistemas de adsorção quando em equilíbrio. Avaliou-se, utilizando a função estatística de erro, que o modelo de Sips foi o que mais se adequou aos dados experimentais obtidos nos diversos sistemas pesquisados (biossorvente - íon metálico). A capacidade máxima de adsorção para íons de Cr(III), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II) e Pb(II) em PNS foi de 93,0, 76,6, 108,0, 85,9, 98,0 e 195,9 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que a de Cr(VI) em PW foi de 240,0 mg g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** metal tóxico, adsorção, isotermas, biossorvente, modelos de cinética de adsorção.

## Abstrat

This thesis reports the possibility of applying the alternative biosorbent pecan nutshell (PNS- *Carya illinoensis*) used to remove the followed metallic ions: Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) from aqueous solutions. This thesis also shows the application of Brazilian-pine fruit coat, named piñon wastes (PW; *Araucaria angustifolia*) as biosorbent to remove Cr(VI) from aqueous solutions.

The PNS and PW biosorbents were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy, elemental analysis, mineral composition determination, and functional groups detection.

The biosorbents ability to remove the metallic ions was investigated by using batch biosorption procedure. The effects of changing experimental parameters such as, pH, biosorbent dosage and initial ion concentration on the biosorbents adsorption capacities were studied. Five kinetic models were tested, being the adsorption kinetics better fitted to fractionary-order kinetic model. Besides that, the kinetic data were also fitted to intra-particle diffusion model, presenting three linear regions, indicating that the kinetics of adsorption should follow multiple sorption rates. The equilibrium data were fitted to Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson isotherm models. Taking into account a statistical error function, most of PNS biosorption equilibrium data were best fitted to Sips isotherm model. The maximum biosorption capacity of PNS were 93.0, 76.6, 108.0, 85.9, 98.0 and 195.9 mg g<sup>-1</sup> for Cr(III), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II) and Pb(II), respectively.

The adsorption kinetics followed the Elovich chemisorption kinetic model, obtaining the following the initial adsorption rate, 284.9, 396.9 and 461.5 mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> using a 500.0, 700.0 and 1000.0 mg L<sup>-1</sup> initial concentration of Cr(VI), respectively. The maximum adsorption capacity of PW was 240.0 mg g<sup>-1</sup> for Cr(VI), using Sips isotherm model. This high adsorption capacity of PW places this biosorbent as one of the best adsorbents for removal of Cr(VI) from aqueous effluents.

**Keyword:** toxic metal, adsorption, isotherms, biosorbent, kinetics models.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 <i>CROMO</i> .....	4
2.2 <i>COBRE</i> .....	5
2.3 <i>MANGANÊS</i> .....	5
2.4 <i>CHUMBO</i> .....	6
2.5 <i>ZINCO</i> .....	6
2.6 <i>REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS</i> .....	7
2.7 <i>BIOSSORVENTES</i> .....	8
2.8 <i>TRATAMENTO SISTEMÁTICO DE MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO</i> .....	12
2.8.1 Modelos Cinéticos.....	13
2.8.2 Modelos de isothermas de adsorção.....	15
3. OBJETIVO.....	18
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1 <i>ESCOLHA DOS BIOSORVENTES</i> .....	19
4.2 <i>PREPARAÇÃO DOS BIOSORVENTES</i> .....	19
4.3 <i>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES</i> .....	20
4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	20
4.3.2 Análise elementar (CHN).....	21
4.3.3 Composição mineral.....	21
4.3.4 Isoterma de adsorção e dessorção de gás nitrogênio.....	22
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	22
4.4 <i>DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO</i> .....	23
4.5 <i>EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO</i> .....	23
4.5.1 Experimentos de adsorção em batelada.....	24

4.5.1.1 Experimentos para determinação dos modelos cinéticos de adsorção. ....	25
4.5.1.2 Experimentos para determinação dos modelos de equilíbrio de adsorção. ....	26
4.5.2 Experimentos de dessorção dos ions metálicos.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
5.1 <i>CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES</i> .....	28
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR .....	28
5.1.2 Análise de microscopia eletrônica .....	31
5.1.3 Distribuição de poros nos bioissorventes .....	34
5.2 <i>EFEITOS DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO</i> .....	35
5.3 <i>DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM DOS BIOSSORVENTES PNS E PW DURANTE AS     ADSORÇÕES</i> .....	40
5.4 ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO .....	45
5.5 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO .....	61
5.6 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO:.....	67
5.7 COMPARAÇÃO DE DIFERENTES ADSORVENTES .....	72
6 CONCLUSÕES .....	76
7. REFERÊNCIAS .....	78

# 1. INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente e de seus recursos naturais é indispensável para a continuidade da vida em nosso planeta. A preservação do meio ambiente esta suportada em pilares como o não desperdício das riquezas naturais e a adequação da atividade humana no sentido de reduzir as quantidades de poluentes gerados em seus processos produtivos. A atividade industrial é responsável por gerar um volume muito grande de resíduos contendo diversas espécies nocivas à saúde humana e ao ambiente. Geralmente, esses resíduos são líquidos e necessitam tratamento prévio antes de serem despejados em águas naturais e/ou nos solos. Entre as espécies de maior relevância toxicológica presentes nos efluentes industriais estão os metais tóxicos. Esses poluentes não se degradam pela ação do tempo sendo bioacumulados em organismos vivos, podendo causar graves danos à saúde humana.

A diminuição dos problemas de saúde pública causados pela presença de metais tóxicos esta intimamente relacionada à redução da emissão de rejeitos industriais que contenham esses íons metálicos. A necessidade de processos de tratamento de efluentes que sejam eficientes e economicamente viáveis tem despertado o interesse da comunidade científica. Os processos de tratamento de efluentes estão baseados na aplicação de procedimentos que envolvem princípios químicos, biológicos e físicos. Os processos químicos são geralmente variados e dependem da natureza do efluente. As principais desvantagens desses procedimentos é que são dispendiosos, requerem uso de reagente químico e podem propiciar a formação duma outra espécie tóxica no efluente tratado. Entre os procedimentos químicos mais empregados para o tratamento de efluentes estão a neutralização ácido-base, precipitação química e métodos oxidativos avançados.

Os procedimentos de degradação biológica envolvem micro-organismos e apresentam a inconveniência de produzirem compostos indesejáveis, que podem inclusive ser mais tóxicos que o poluente original. Os processos físicos geralmente são procedimentos mais simples, envolvendo a separação de fases para a remoção do material sólido pelos seguintes processos: decantação, sedimentação, filtração, flotação, coagulação, floculação, degradação fotocatalítica, eletrólise e extração em fase sólida, utilizando adsorventes capazes de reter seletivamente as espécies de maior toxicidade.

A extração em fase sólida é um procedimento utilizado no final do tratamento de efluentes industriais (denominada de tecnologia Fim de Tubo) permitindo reduzir a um valor



mínimo o nível da espécie tóxica. Ele envolve desde a simples passagem de um efluente por um meio granular como areia, silicato, carvão ativado que retêm as espécies tóxicas por adsorção física, até o emprego de adsorventes sintéticos tais como resinas de troca iônica, sílica organofuncionalizadas, grupos quelantes enxertado em fibra de polietileno tereftalato (PET); grupamentos orgânicos enxertados em quitosana que são capazes de reter seletivamente metais pesados e corantes por troca iônica, metais por quelação e microprecipitação na superfície do adsorvente e também corantes por interações hidrofóbicas com os compostos orgânicos disponíveis na superfície desses adsorventes.

Com a crescente produção agrícola brasileira gera-se um grande número de resíduos agrícolas, que na maioria das vezes são simplesmente descartados nos ambientes aquíferos principalmente em rios, lagos, córregos. A decomposição desses resíduos leva à geração de vários compostos químicos e micro-organismos que podem contaminar o ambiente de maneira descontrolada. Desta forma, é necessária encontrar uma utilização para esses resíduos agrícolas a fim de gerar novas riquezas ao país e evitar problemas de ordem ambiental. A utilização de biossorventes provenientes de restos do setor agroindustrial para remediação de efluentes contaminados com agentes tóxicos soluciona simultaneamente os problemas de destinação dos resíduos agroindustriais e de redução de custos para a descontaminação de efluentes carregados com íons metálicos tóxicos.

Os resíduos da agroindústria e/ou agrícolas, quando utilizados como adsorventes são denominados de biossorventes. Os biossorventes apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos tais como, ácidos carboxílicos, fenóis, aminas, que podem reter os adsorvatos por complexação, troca iônica, microprecipitação na superfície do biossorvente; e ainda esses biossorventes são materiais ricos em celulose, hemicelulose e pectina, servindo para a adsorção de compostos orgânicos (iônicos ou não) por interação hidrofóbica e forças de van der Waals. A principal vantagem dos biossorventes com relação aos adsorventes sintéticos, é que os adsorventes de origem natural são abundantes, e por serem resíduos de produtos agrícolas, não apresentam valor comercial. Estes biossorventes são fibrosos, de tal forma que seus sítios ativos ficam mais disponíveis para a adsorção de espécies químicas de interesse (adsorvato), desta forma, os biossorventes apresentam capacidades de adsorção comparáveis aos adsorventes comerciais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde o princípio da humanidade o homem utiliza processos produtivos no intuito de preencher suas necessidades básicas, como alimentação, transporte, vestuário e moradia entre outros. Nos primórdios essas atividades não representavam risco ao meio ambiente devido ao número reduzido de pessoas que habitavam nosso planeta, porém, atualmente, com uma população mundial se aproximando dos 6,8 bilhões de indivíduos, a quantidade de resíduos produzidos pela atividade humana tomou dimensões gigantescas, ameaçando a saúde do nosso planeta como um todo<sup>1</sup>. Setores produtivos como o agroindustrial, siderúrgico e metalúrgico entre outros, contaminam os recursos naturais com as mais diferentes espécies tóxicas, como pesticidas, herbicidas, fungicidas, corantes e metais, todos apresentando relevantes toxicidades<sup>1</sup>.

Os metais, de uma forma geral, se destacam dos outros poluentes devido ao fato de serem facilmente absorvidos e bioacumulados por plantas e animais, resíduos contendo essas espécies se alastram por cadeias alimentares apresentando uma grande mobilidade em ecossistemas contaminados<sup>2</sup>. Metais tóxicos são considerados como um problema à saúde pública, devido ao fato de serem substâncias não biodegradáveis ao longo do tempo. Sendo indestrutíveis, os metais permanecem no meio ambiente na forma de diferentes espécies, tais como íons, compostos iônicos, óxidos ou sulfetos. As variadas formas nas quais os metais são encontrados conferem aos mesmos diferentes níveis de biodisponibilidade e toxicidade. A contaminação por íons metálicos causa prejuízos à saúde dos organismos vivos por danificar a estrutura das proteínas formadoras das enzimas metabólicas. Esses íons metálicos reagem com os átomos de enxofre de grupos sulfidrilas (-SH)<sup>2</sup> deslocando átomos de hidrogênio e ocasionando a destruição das ligações de dissulfetos responsáveis pela estrutura tridimensional de proteínas. O resultado dessas interações é a interrupção dos processos metabólicos, levando à falência total ou parcial do funcionamento dos órgãos contaminados<sup>2</sup>.

Os metais são classificados, em relação à interação com os organismos vivos, como essenciais e não-essenciais. Os primeiros são necessários ao organismo humano em concentrações específicas, pois participam de processos metabólicos importantes à manutenção da vida, esses metais somente causam danos e quando sua concentração esta abaixo de um valor mínimo, caracterizando carência ou quando se apresentam em elevadas concentrações resultando intoxicações agudas ou crônicas<sup>2</sup>. Metais não-essenciais são aqueles que não apresentam função metabólica dentro de organismos sendo sempre prejudiciais ao ser

vivo, independente da concentração apresentada no mesmo<sup>2</sup>. Alguns metais tóxicos possuem relevância devido ao fato de estarem presentes no cotidiano das pessoas, impregnados como contaminantes em águas e alimentos. A seguir estão descritos metais potencialmente tóxicos à saúde humana.

## 2.1 CROMO

A contaminação do meio aquático por cromo (VI) é uma das maiores preocupações ambientais. Essa importância ambiental deve-se à tendência de acumulação do metal em órgãos vitais de humanos e animais<sup>3</sup> causando problemas severos à saúde, como: irritações à pele, danos renais, hepáticos, gastrointestinais, cardiovasculares e câncer pulmonar<sup>3,4,5</sup>. O cromo ocorre naturalmente em plantas, rochas, solos e poeiras vulcânicas, estando tanto na forma trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ) como na forma cromato hexavalente ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), entretanto a última espécie afeta os seres vivos em um nível de toxicidade bem maior do que a primeira. As fontes antropogênicas de cromo são, normalmente, indústrias de aço inoxidável, curtimento do couro, galvanoplastia e manufatura de tintas e pigmentos. É possível encontrar cromo em produtos utilizados contra a ferrugem, tecidos e em toner de máquinas fotocopadoras e impressoras<sup>4</sup>. As concentrações de cromo normalmente encontradas nos efluentes de indústrias de galvanoplastia situam-se na faixa de concentrações de 50 a 100  $\text{mg l}^{-1}$ , enquanto que a concentração máxima permitida para esse metal (estipulada pela legislação ambiental brasileira<sup>6</sup>) é de 0,1  $\text{mg l}^{-1}$ .

Um dos processos usuais de tratamento desses resíduos compreende a utilização de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) para redução de Cr(VI) a Cr(III), permitindo a precipitação, em pH 8, na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  ou  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Esse processo apresenta desvantagens que vão desde o custo dos reagentes utilizados aos vapores agressivos e odores desagradáveis liberados durante o tratamento<sup>7</sup>.

## 2.2 COBRE

Dentre as principais fontes emissoras desse poluente no meio ambiente podemos destacar as indústrias de galvanoplastia, siderurgia e indústria metal-mecânica.

O cobre está presente na natureza na forma metálica ou como íon, tipicamente nos estados de oxidação +1 e +2, sendo o último o de maior interesse toxicológico devido a sua maior biodisponibilidade e toxicidade. Esse metal pode ser encontrado na alimentação humana estando presente em todas as carnes animais disponíveis para venda<sup>8</sup>.

Cobre é um elemento essencial presente em enzimas envolvidas na formação da hemoglobina, metabolismo de carboidratos e síntese da catecolamina, porém o excesso desse metal no organismo humano provoca dores gastrointestinais, anemia aguda em crianças, cirroses, necroses hepáticas em adultos, danos renais, tremor, perda da coordenação e danos psicológicos<sup>8</sup>. A dose máxima de ingestão de cobre por dia (TTD)<sup>8</sup> (Target Organ Toxicity Dose) para não ocorrência de danos hepáticos é de  $0,14 \text{ mg kg}^{-1}\text{dia}^{-1}$ , sendo que o limite máximo<sup>6</sup> permitido para esse metal em efluentes é de  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .

## 2.3 MANGANÊS

Manganês está presente no meio ambiente na forma de sais ou óxidos, já na forma iônica apresenta estados de oxidação (II), (III) e (IV). Esse metal é um elemento essencial que aparece na dieta humana na maioria das carnes<sup>8</sup>. Apesar do metal participar dos processos de mineralização dos ossos, metabolismo energético e proteção contra radicais livres, a intoxicação por manganês causa danos neurológicos permanentes (manganismo), rigidez muscular, ansiedade, insônia, perda de coordenação motora e do equilíbrio<sup>8</sup>.

O máximo de ingestão de manganês<sup>8</sup> por dia (TTD) para não ocorrência de danos neurológicos é de  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}\text{dia}^{-1}$ . O limite máximo<sup>6</sup> permitido para esse metal em efluentes é de  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .

## 2.4 CHUMBO

A toxicidade do chumbo é decorrente de sua interação com todas as estruturas orgânicas presentes no organismo, sendo os sistemas neurológico, hematológico e cardiovascular os mais afetados<sup>8</sup>. O elevado grau de interação desse metal dentro dos organismos esta baseado no fato de que o chumbo substitui o cálcio em suas funções orgânicas, além de interagir com grupos carboxílicos, sulfidrilas, aminas e fosfatos pertencentes a proteínas<sup>8</sup>.

A presença desse metal no organismo afeta a pressão sanguínea e provoca danos cerebrais, desregula as atividades hormonais e respiratórias produzindo mudanças no transporte de cátions pela membrana celular. Esse metal tem sua concentração em efluentes limitada<sup>6</sup> a  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ .

## 2.5 ZINCO

O zinco ao ser ingerido pelo organismo humano aloja-se no fígado sendo dali distribuído para diversos órgãos do corpo, tais como: próstata, intestino, rim, pele, pâncreas, coração e pulmão.

Esse metal é um elemento essencial que ocorre naturalmente na dieta humana, sendo constituinte de metaloenzimas como: a de álcool desidrogenase, alcalino fosfatase, carbono anidrase, DNA e RNA polimerases. Assim, Zinco é requerido para o metabolismo, crescimento e divisão celular.

Considera-se que a ingestão necessária desse metal para adultos seja de  $12 \text{ mg dia}^{-1}$ , quantidades superiores a este limite podem causar: anemia, irritação gastrointestinal, mutações pancreáticas e renais, comprometimento do sistema imunológico e diminuição do colesterol HDL. Foram constatados danos hematológicos em experimentos com cobaias administrando concentrações diárias<sup>8</sup> de  $0,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ . O limite máximo<sup>6</sup> permitido para esse metal em efluentes é de  $5 \text{ mg l}^{-1}$ .

## 2.6 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Devido aos graves problemas causados à saúde humana pela contaminação por metais tóxicos é extremamente importante a utilização de sistemas de tratamento de efluentes que evitem que essas substâncias tóxicas atinjam mananciais aquíferos. Para evitar essa contaminação os processos de remediação de efluentes aplicam métodos convencionais entre os quais estão: neutralização <sup>9</sup>, precipitação, redução química <sup>7</sup>, nanofiltração <sup>10,11</sup>, troca iônica <sup>12,13</sup>, adsorção em compostos de sílica <sup>14,15</sup> e utilização de carvão ativado em processos de adsorção <sup>16</sup>. Processos convencionais de oxidações, reduções e precipitações exigem o controle preciso do pH, além da adição de reagentes. Os sistemas de precipitação possuem o problema da redissolução a partir de certos valores de pH, como no caso dos hidróxidos de zinco e chumbo onde os mesmos são redissolvidos em valores de pH superiores a 8,5 e 6,3, respectivamente<sup>9</sup>. Outra desvantagem dessas tecnologias convencionais é a formação de rejeitos sólidos que exigem condições adequadas de armazenamento<sup>9</sup>.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados para remoção de metais pesados de soluções aquosas <sup>16</sup>. Porém o custo elevado desse material dificulta sua aplicação a processos industriais em larga escala<sup>17</sup>. Apesar do emprego já consolidado dos processos convencionais de tratamento de efluentes, os mesmos possuem custos elevados de implementação e manutenção, muitas vezes, inviabilizando economicamente seu emprego em atividades industriais. Os processos convencionais também são direcionados, na maioria das vezes, ao tratamento de concentrações elevadas do poluente, não abrangendo sistemas que apresentam baixa concentração de íons metálicos <sup>18</sup>.

Os metais tóxicos são descartados no meio ambiente por razões que vão desde a utilização de processos inadequados (com baixa eficiência para concentrações baixas), até a falta de projetos que sejam economicamente compatíveis à realidade financeira das indústrias

<sup>18</sup> .

## 2.7 BIOSORVENTES

A busca de alternativas aos métodos convencionais que possuam baixo custo e alta eficiência impulsionou, nos últimos anos, a pesquisa sobre a utilização de diferentes biossorventes em sistemas de adsorção<sup>18-20</sup>. O termo biossorvente engloba toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os biossorventes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, micro-organismos e animais. Quando formas ativas são utilizadas como biossorventes (micro-organismos ou plantas que hiperacumulam metais tóxicos) os sistemas de remoção de íons metálicos se tornam mais complexos envolvendo rotas metabólicas de bioacumulação<sup>21</sup>. Já a remoção de íons metálicos por massas inativas, como resíduos agrícolas, é estabelecida por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorvato.

Os íons metálicos são retidos na superfície dos biossorventes pela ocorrência, individual ou simultânea, de diversos tipos de processos, como quimiossorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção na superfície<sup>18</sup>. Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um biossorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material<sup>21</sup>. Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais<sup>18</sup>. Essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o biossorvente<sup>18</sup>.

A intensidade da capacidade de adsorção depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente, como das propriedades do adsorvato. As substâncias interagem com o adsorvente de forma diferente dependendo das condições do meio a serem utilizadas e do biossorvente empregado<sup>22</sup>.

Dentre os biossorventes que podem ser utilizados em processos de biossorção é possível destacar: a utilização de micro-organismos<sup>23-25</sup>, talos de uvas<sup>26</sup>, restos da produção agrícola de café e chá<sup>27</sup>, casca de pinhão<sup>28</sup>, casca da avelã<sup>29</sup>, casca de amendoim<sup>30</sup>, sabugo de milho<sup>31</sup>, casca de arroz<sup>32</sup>, casca de banana e laranja<sup>33</sup>, polpa da beterraba<sup>34</sup>, lignina modificada<sup>35,36</sup> e bagaço moído de azeitonas<sup>37</sup>.

Dentre as vantagens apresentadas na utilização de biossorventes de baixo custo é possível destacar que<sup>9, 18</sup>:

- possuem inexpressivo valor comerciais decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis.
- normalmente o biossorvente a ser utilizado tem origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo etc), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte.
- são de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra a necessidade de emprego de insumos químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos.
- são oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento dos mesmos.
- podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorvato).
- o processo de dessorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, por dessorção ou incineração do biossorvente (formação de óxidos).
- ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego de biossorventes apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos.

A preparação de um biossorvente consiste na execução de tratamentos físicos de baixo custo, tais como: lavagem, secagem, trituração e peneiração. A sequência desses procedimentos produz um material granulado que então, pode ser empregado como adsorvente.

Depois da etapa de preparo do biossorvente esse pode ser empregado como adsorvente de poluentes em sistemas de tratamento, para tanto, uma completa caracterização desse material deve ser feita. Essa caracterização compreende a análise da composição química e física do material, além da elucidação de parâmetros cinéticos e isotérmicos de adsorção. Dentre os vários parâmetros que definem se um biossorvente tem aplicabilidade ou não, esta a capacidade de adsorção.

A capacidade de adsorção de um biossorvente é dada por  $(q)$  e representa a massa de adsorvato (em miligramas) retida pela massa de biossorvente (em gramas), a expressão de  $(q)$  esta definida na Equação 1:



$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad 1)$$

onde  $C_0$  e  $C_f$  representam as concentrações em ( $\text{mg l}^{-1}$ ) dos íons metálicos presentes no início e no final do experimento de adsorção respectivamente, ( $V$ ) é o volume da solução a ser remediada (dado em litros) e ( $m$ ) é a massa de biossorvente em gramas.

A capacidade de adsorção ( $q$ ) é afetada por vários fatores, tais como <sup>9,19</sup>:

- Tempo de contato - tempo no qual ocorre o contato entre biossorvente e adsorvato. O contato entre os mesmos é otimizado através da utilização de sistemas de agitação. A adsorção é máxima quando o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorvato torna-se constante na solução.
- pH do meio - o pH do meio de adsorção tem sua importância fundamentada nas alterações proporcionadas tanto no biossorvente como no íon metálico. No biossorvente essa influência pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, modificando a forma como esses se apresentam para o metal. No caso dos íons metálicos a elevação do pH pode gerar a formação de hidróxidos insolúveis do metal que não reagem com o biossorvente.
- Massa de biossorvente - a quantidade de massa de biossorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre as partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção.
- Concentração inicial de íons metálicos - esta variável é extremamente importante, pois a diferença dessa concentração em relação à concentração dos íons metálicos nas imediações da superfície do biossorvente gera uma força motriz de difusão que ajuda a conduzir os íons até os sítios de adsorção.

Um bom adsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse (agente tóxico). Os sítios são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do biossorvente. Alguns biossorventes podem ter as suas superfícies modificadas quimicamente com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e por consequência aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxil e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos <sup>18</sup>.

Experimentos com biossorventes modificados têm mostrado aumento significativo da capacidade de adsorção para alguns íons metálicos, como mostram os dados apresentados na Tabela I:

Tabela I. Capacidades de adsorção de uma biomassa modificada quimicamente e *in natura*.

Íons metálicos	Capacidade de adsorção antes da modificação química (mg g <sup>-1</sup> )	Capacidade de adsorção depois da modificação química (mg g <sup>-1</sup> )
Cu(II)	8,09	45,9
Cd(II)	0,4	10,8
Cr(VI)	1,47	119

Dados extraídos da referência 18.

Conforme a Tabela I é possível perceber que a modificação química de um biossorvente pode acarretar em um aumento considerável da capacidade de adsorção do material. Entretanto, esse procedimento eleva o custo de preparo do biossorvente, sendo um empecilho ao seu emprego em tratamento de efluentes industriais<sup>18</sup>.

Na obtenção dos biossorventes modificados são utilizados reagentes que podem possuir características tóxicas, como forte odor e coloração, indo de encontro a um projeto sustentável de química limpa<sup>18</sup>.

Em princípio, na natureza existe um grande número de biossorventes que no seu estado *in natura* e adequadamente empregados (em condições otimizadas de pH, massa de biossorvente e tempo de contato) forneceriam valores de capacidade de adsorção semelhantes ou superiores aos apresentados por materiais quimicamente modificados. Por essa razão os biossorventes utilizados neste trabalho não sofreram modificações químicas baseadas em reagentes de custo elevado e/ou tóxicos.

Para utilização de um biossorvente num processo de tratamento de efluentes é necessário estar de posse dos parâmetros fundamentais (anteriormente vistos) que regem um sistema adsorvente-adsorvato, tais como: pH, massa, concentração e tempo. Entretanto, somente o conhecimento desses parâmetros não é suficiente para consolidar a aplicação de

biossorventes em processos de remediação. Esses processos necessitam, ainda, da modelagem matemática do comportamento da cinética e do equilíbrio de adsorção. Essas modelagens são realizadas pelo ajuste de parâmetros de modelos que possam descrever o comportamento experimental da adsorção.

## **2.8 TRATAMENTO SISTEMÁTICO DE MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO**

A escolha de um modelo para descrever o comportamento real de adsorção, tanto no aspecto cinético, como no de equilíbrio, necessita de ferramentas estatísticas que revelem o quanto os resultados obtidos por esses modelos ( $q_{i \text{ modelo}}$ ) estão próximos dos valores obtidos experimentalmente ( $q_{i \text{ experimental}}$ ). Os sistemas de biossorção que possuem modelos bem ajustados podem ser empregados em larga escala, proporcionando, facilidades ao controle desses processos. Assim, torna-se possível, utilizando esses modelos, estipular os tempos requeridos para a adsorção máxima, prevendo o tempo de esgotamento do biossorvente e desta forma, o melhor momento para a reposição dos biossorventes nos processos de biorremediação. Nesse sentido, para escolher o modelo que melhor descreve o comportamento real de adsorção, a função erro ( $F_{\text{erro}}$ ), apresentada na Equação 2, compara ponto a ponto os dados experimentais com aqueles obtidos pelo modelo ajustado. Os modelos que possuírem menor valor de  $F_{\text{erro}}$  são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

$$F_{\text{erro}} = \sqrt{\frac{\sum_i^p \left( \frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2}{p}} \quad 2)$$

Onde:

$q_{i \text{ modelo}}$  é capacidade de adsorção de íons metálicos pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado ao comportamento experimental,  $q_{i \text{ experimental}}$  é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente e  $p$  é o número de pontos experimentais considerados.

### 2.8.1 Modelos Cinéticos

As cinéticas de adsorção de íons metálicos tradicionalmente são descritas por reações de ordens intrínsecas originalmente abordadas por Lagergren<sup>38</sup>. Um dos modelos de maior simplicidade utilizados para descrever cinéticas de adsorção é o de pseudoprimeira ordem, sendo apresentado a seguir:

$$\frac{dq}{dt} = k_f \cdot (q_e - q_t) \quad (3)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de adsorvato removido em um dado tempo  $t$  em ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  é capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_f$  é a constante da taxa de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato em minutos. A integração da Equação (3) com as condições iniciais  $q_t = 0$  em  $t = 0$ , e  $q_t = q_t$  em  $t = t$  acarreta em:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (4)$$

Após o rearranjo da equação numa forma não-linear de cinética de pseudoprimeira ordem, é obtido:

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad (5)$$

Já para cinéticas de adsorção que obedecem comportamento de pseudosegunda ordem temos a forma da equação expressa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

onde,  $k_s$  representa a constante da taxa de pseudosegunda ordem dada em ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). A integração da equação (6) utilizando as condições iniciais de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$  fornece a seguinte expressão:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad 7)$$

A taxa da adsorção inicial  $h_0$  expressa pela Equação 8 ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) pode ser obtida em valores de tempo próximos a zero.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad 8)$$

Para um modelo cinético de adsorção que segue o comportamento de quimiossorção é aplicada a equação de Elovich<sup>39</sup>. Esse modelo tem sido aplicado com satisfatórios resultados em uma larga faixa de processos com taxas lentas de adsorção. Esse modelo também é aplicado a adsorções que ocorrem em superfícies heterogêneas, sendo sua equação a seguir apresentada:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad 9)$$

A integração da equação (8) para condições,  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  para  $t = t$ , nos fornece a equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t_0) \quad 10)$$

onde  $\alpha$  é a taxa inicial de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$  é o fator relacionado com a extensão de superfície coberta e a energia de ativação envolvida na quimiossorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) e  $t_0$  é obtido pela expressão a seguir:

$$t_0 = 1/\alpha\beta.$$

Para grandes valores de  $t$  a equação cinética pode ser simplificada como:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad 11)$$

Apesar dos modelos das cinéticas de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem serem utilizados na maioria dos trabalhos de adsorção, a determinação dos parâmetros

cinéticos em sistemas que apresentam modificações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial, tempo de adsorção, bem como determinações de cinéticas contendo ordens de adsorção fracionárias ainda carecem de dados na literatura científica <sup>40</sup>. Nesse sentido, Avrami propôs como alternativa uma equação de cinética fracionária <sup>41,40</sup>. A equação cinética proposta pela Equação 12 utiliza uma função exponencial modelo cinético de decomposição térmica de sólidos.

$$z = 1 - \exp[-(k_{AV}.t)^n] \quad (12)$$

onde  $z$  é a fração de adsorção ( $q_t/q_e$ ) no tempo  $t$ ,  $k_{AV}$  é a constante cinética de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $n$  é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção <sup>40,42,43</sup>. Substituindo o valor de  $z$  na Equação 12, a equação de cinética de Avrami pode ser escrita como:

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV}.t)^n]\} \quad (13)$$

## 2.8.2 Modelos de isothermas de adsorção

Outro aspecto importante em sistemas de adsorção é o equilíbrio que ocorre quando uma certa concentração de adsorvato (presente em meio líquido) entra em equilíbrio com a concentração de adsorvido retido no biossorvente, neste momento a velocidade de adsorção se iguala a velocidade de dessorção do adsorvato, caracterizando que o sistema está em equilíbrio. O estudo do equilíbrio de adsorção é executado experimentalmente pela adsorção (em temperatura constante) de soluções contendo diferentes concentrações iniciais de adsorvato, essas soluções são colocadas em contato com o biossorvente por um tempo que seja suficiente para a ocorrência do equilíbrio, o gráfico resultante desse experimento fornece o valor da capacidade de adsorção ( $q$ ) do biossorvente em função da concentração do adsorvato ( $C_e$ ) remanescente na solução após alcançado o equilíbrio. Um tratamento importante a ser realizada em sistemas de adsorção é a adequação de modelos de isothermas de adsorção aos dados obtidos experimentalmente. Modelos de isothermas de adsorção são requisitos básicos para o planejamento de qualquer sistema de adsorção. <sup>44-47</sup>

A capacidade de adsorção no equilíbrio (dado por isothermas) é indispensável para cálculos fidedignos de parâmetros e comparações quantitativas do comportamento de adsorção para diferentes sistemas ou para variadas condições em qualquer sistema. Esses parâmetros de equilíbrio de isothermas frequentemente podem fornecer informações sobre mecanismos de sorção, propriedades da superfície e afinidades do bioissorvente. Portanto, o estabelecimento de uma modelagem adequada para as curvas que regem os equilíbrios isotérmicos de adsorção resulta na possibilidade de implementação de projetos otimizados quanto à utilização do bioissorvente em questão<sup>44-47</sup>.

Existem muitas equações para analisar dados provindos de experimentos de adsorção no equilíbrio. Neste trabalho foram utilizados modelos de isothermas de Langmuir<sup>44</sup>, Freundlich<sup>45</sup>, Sips<sup>46</sup> e Redlich-Peterson<sup>47</sup>.

O modelo de isoterma de Langmuir é baseado nas seguintes proposições<sup>44</sup>:

- os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo bem definido de sítios.
- um sítio ativo somente interage com uma espécie de adsorvato.
- todos os sítios são energeticamente equivalentes.
- não ocorrem interações entre as espécies de adsorvidas.

A Equação de Langmuir é dada pela expressão:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad 14)$$

onde,  $C_e$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ) é a concentração do sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio,  $K_L$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{l mg}^{-1}$ ) e  $Q_{\max}$  é a capacidade de adsorção máxima do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ), assumindo-se uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente.

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorvato. Teoricamente, esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos.<sup>45</sup>

Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela equação:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad 15)$$

onde  $K_F$  é a constante relacionada com a capacidade de adsorção [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg l}^{-1})^{-1/n}$ ] e  $n$  é o expoente de Freundlich (adimensional).

Outra proposição para descrever o comportamento de isotermas é o que utiliza o modelo empírico de Sips ou também chamado de modelo Langmuir-Freundlich, esse modelo é assim denominado por apresentar um comportamento semelhante aos modelos precursores, ou seja, em baixas concentrações iniciais de adsorvato a concentração de equilíbrio  $C_e$  é igual a zero tornando esse modelo idêntico ao modelo de Freundlich, já em concentrações elevadas de ( $C_e$ ) esta equação assume forma semelhante à equação de Langmuir <sup>46</sup>:

$$q = \frac{Q_{\max} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n}} \quad 16)$$

onde  $K_S$  é a constante de afinidade de Sips ( $\text{mg l}^{-1})^{-1/n}$

Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorções em monocamadas, característica do comportamento previsto para o modelo de Langmuir.

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson <sup>47</sup> é estabelecido pela equação empírica 17:

$$q = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad \text{na qual } 0 < g \leq 1 \quad 17)$$

onde  $K_{RP}$  e  $a_{RP}$  são as constantes de Redlich-Peterson, dadas em ( $\text{l g}^{-1}$ ) e ( $\text{mg l}^{-1})^{-g}$  e  $g$  é um número adimensional nomeado por expoente de Redlich-Peterson, cujo valor deve ser entre zero e um. Essa equação é reduzida para uma forma linear de isoterma caso ocorra baixa área de cobertura ( $g = 0$ ), ou à isoterma de Langmuir (quando  $g$  se aproxima do valor 1).

Para que se promova a adequação desses modelos a um comportamento experimental específico torna-se necessário utilizar programas de tratamento de dados capazes de calcular (utilizando cálculos iterativos) os parâmetros pertencentes a cada modelo, de forma que esse modelo se aproxime o máximo possível do comportamento real. Nesse sentido um dos possíveis programas que propiciam este tipo de resultado é o Origin 7.0 produzido pela empresa Micronal.



### **3. OBJETIVO**

Este trabalho de doutorado teve como objetivo pesquisar e caracterizar a utilização de adsorventes alternativos de baixo custo na remediação de águas contaminadas com íons metálicos potencialmente tóxicos.

A realização do objetivo desse trabalho exigiu a execução das seguintes etapas:

- Preparar e caracterizar os biossorventes empregando-se técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura;
- Investigar o mecanismo de adsorção empregando-se modelos cinéticos de adsorção e modelos de equilíbrio de adsorção, pesquisa da reciclagem dos biossorventes.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 ESCOLHA DOS BIOSSORVENTES**

A escolha dos bioissorventes utilizados nesse trabalho foi fundamentada em testes qualitativos de triagem, os quais consistiram em colocar em contato, sob agitação, dentro de tubos de ensaio, soluções diluídas de alguns metais com pequenas quantidades de farelo de resíduos do setor agroindustrial, previamente selecionados. A diminuição da concentração inicial da solução do íon metálico (medida por espectrometria de absorção atômica com chama) FAAS nos testes de triagem indicava a possibilidade de emprego do material como bioissorvente. Nesse sentido, as cascas de pinhão e nozes foram os resíduos de origem vegetal que mais se destacaram durante esta etapa do trabalho.

A casca de noz apresenta uma logística estabelecida com a existência de empresas que beneficiam as nozes, como no caso da empresa Divinut situada em Cachoeira do Sul a qual processa grande parte da produção de nozes do estado do Rio Grande do Sul, gerando produtos destinados à indústria alimentícia<sup>48</sup>. Já a casca de pinhão é obtida através do extrativismo vegetal sendo normalmente descartada como resíduo doméstico.

### **4.2 PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES**

O pinhão empregado nesse trabalho foi adquirido no mercado local de Porto Alegre/RS. As sementes pesavam entre 7 e 9 gramas, sendo que a casca do pinhão correspondia a 22% do seu peso total. O primeiro tratamento realizado no pinhão *in Natura* consistiu em aquecer 2 kg de sementes em 5 litros de água deionizada por 2 horas a 70 °C. A solução aquosa marrom obtida durante esse procedimento foi então analisada revelando a presença de fenóis<sup>49</sup>. A preparação do bioissorvente teve continuidade com a remoção e descarte do conteúdo interno do pinhão. As cascas das sementes foram então lavadas e aquecidas à fervura por 8 horas em água deionizada. O procedimento de lavagem foi

reproduzido até que o resíduo líquido do processo deixasse de apresentar qualquer tipo de coloração, evitando desta forma, posterior lixiviação de compostos fenólicos durante os procedimentos experimentais de bioissorção. Na etapa subsequente do trabalho, as cascas foram secas num secador, utilizando-se passagem forçada de ar a 70 °C por 8 horas<sup>50,51</sup>.

Após o processo de secagem, o bioissorvente teve sua forma física modificada pela passagem em um moinho de facas. Nesse equipamento, lâminas afiadas cortaram as fibras sucessivamente até que as mesmas passassem por uma peneira disposta na base do aparelho. O material, já moído, foi peneirado através de um sistema de peneiras série tyler, separando-se a fração de material com diâmetro inferior a 250 µm para ser utilizada durante os procedimentos de bioissorção, as cascas de pinhão moídas foram denominadas como PW.

A noz pecã utilizada neste trabalho foi adquirida no mercado local de Porto Alegre/RS. As nozes pesavam entre 5 e 10 gramas, sendo que as cascas correspondiam, aproximadamente, a 49 % da massa da noz. O tratamento destinado à casca de noz foi similar ao realizado na casca de pinhão, com descarte do conteúdo interno, lavagem, aquecimento, secagem e cominuição em um moinho de facas, obtendo-se um material com diâmetro inferior a 250 µm. Esse material foi denominado de PNS<sup>50-52</sup>.

## **4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES**

### **4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os bioissorventes foram caracterizados quanto à presença de grupos funcionais utilizando-se um espectrômetro de radiação na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Shimadzu, modelo 8300, (Kyoto, Japão). A técnica de infravermelho consistiu em analisar uma pastilha de uma mistura de 30 mg de amostra com a mesma quantidade de KBr previamente seco, essa pastilha foi produzida em uma prensa marca Carver utilizando 5 toneladas de pressão, os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> com 100 varreduras acumuladas entre 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **4.3.2 Análise elementar (CHN)**

A análise elementar dos biossorventes foi realizada em triplicata após a desgaseificação das amostras à 150 °C, utilizando-se um analisador CHN 2400 – Perkin Elmer, com temperatura de combustão de 925°C, temperatura de redução de 640°C, gás de arraste nitrogênio, gás de combustão oxigênio, detector de condutividade térmica, padrão de acetanilida, panela de estanho e reagentes Perkin-Elmir.

### **4.3.3 Composição mineral**

A determinação da composição mineral majoritária dos biossorventes foi realizada em triplicata através da prévia digestão da amostra com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio utilizando um bloco digestor (Tecnal, Piracicaba-Brasil). O procedimento realizado durante o processo de digestão utilizou uma massa de 0,5 g de amostra, cuidadosamente, pesada e transferida para um tubo digestor de borosilicato de 25 cm de comprimento e 25 mm de diâmetro interno. Prosseguindo-se a digestão foram adicionados 5,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado à mistura que então sofreu digestão à temperatura de 160 °C por 8 horas. Os tubos foram retirados do digestor aguardando-se que a temperatura dos mesmos retornasse ao valor ambiente, em seguida adicionou-se, por gotejamento, 2,0 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% m/v (Merck-Rio de Janeiro-Brasil). Ainda na seqüência foi realizado um novo aquecimento a 100 °C por aproximadamente 30 minutos obtendo-se uma solução incolor.

O volume de amostra, já digerida, foi então completado a 50 ml com água deionizada acidificada com HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v e acondicionada em frascos próprios para posterior determinação da composição mineral do material pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS). Para essa determinação utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica por chama marca PerkinElmer, modelo Analyst 200.

#### **4.3.4 Isoterma de adsorção e dessorção de gás nitrogênio**

As características morfológicas dos biossorventes como diâmetro de poro e área superficial são fatores relevantes na caracterização estrutural de um adsorvente. Essas características dos biossorventes PW e PNS foram determinadas a partir de isotermas de adsorção e dessorção do gás nitrogênio. O sistema montado para tal determinação foi construído artesanalmente e consistia basicamente da união de três partes: um aparato volumétrico para armazenar a amostra, uma bomba turbomolecular de Edward e um sistema de medição de pressão constituído por um transdutor diferencial interligado a um microcomputador. O experimento foi iniciado pela desgaseificação da amostra de resíduo agroindustrial por evacuação gasosa por 30 minutos à pressão de 1 mbar e temperatura de 200 °C dentro de uma câmara de vidro de 20 ml de volume. Na sequência de operação ocorreu o contato da amostra com gás nitrogênio, resfriamento do sistema com nitrogênio líquido, seguido por novo vácuo e posterior aquecimento do conjunto<sup>53</sup>.

As três últimas etapas da sequência (resfriamento, vácuo e aquecimento) foram repetidas diversas vezes gerando a cada final da etapa de aquecimento uma nova medida de pressão associada um novo equilíbrio existente entre o gás e sólido adsorvente. A calibração do sistema de medição de área superficial foi realizada pela utilização de um padrão de referência de alumina (Aldrich, 180 mesh, 3,5 nm e 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). A área superficial específica foi determinada pelo método BET<sup>54</sup> multiponto a uma pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) de 0,20 e a uma área de cobertura em monocamada de nitrogênio (a<sub>m</sub>) igual a 1,62 nm. A distribuição de tamanhos de poros foi obtida pela utilização do método BJH<sup>55,56</sup>.

#### **4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

O biossorvente na forma de partículas foi analisado através da microscopia de varredura de elétrons (SEM) em um microscópio JEOL modelo JSM 6060, utilizando um acelerador de voltagem de 20 kV com uma faixa de amplificação de 100 a 40.000 vezes.

#### **4.4 DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO**

A mensuração das concentrações das soluções metálicas iônicas resultantes dos trabalhos experimentais de adsorção ocorreu com o emprego da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) utilizando-se um espectrômetro Analyst 200 produzido pela Perkin Elmer.

Os resultados obtidos por esta técnica foram validados quantitativamente pela utilização de curvas-padrões de todos os metais utilizados neste trabalho, assim, foi possível comparar a concentração das soluções de íons metálicos antes e depois dos processos de bioadsorção revelando, desta forma, a capacidade de adsorção dos bioadsorventes PW e PNS para cada um dos sete metais utilizados nesse trabalho.

#### **4.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO**

Os experimentos de adsorção de íons nos bioadsorventes ocorreram utilizando sistemas de adsorção em batelada. Nesses sistemas foram realizadas adsorções envolvendo soluções contendo íons metálicos (foram utilizados sais de sete metais diferentes) individualmente colocados em contato com os bioadsorventes PW e PNS. Após ocorrida a adsorção alíquotas do sobrenadante de cada sistema de adsorção eram recolhidas e analisadas por FAAS. Todos os valores de capacidade de adsorção ( $q$ ) obtidos nesse trabalho foram decorrentes da média envolvendo três valores experimentais ( $n = 3$ ) que formam um intervalo representado por uma barra vertical disposta sobre cada ponto médio de  $q$ .

#### 4.5.1 Experimentos de adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada investigaram o comportamento de bioadsorção dos íons metálicos Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III) e Zn(II) em casca de noz (PNS) e Cr(VI) em casca de pinhão (PW) sob a influência de variações de parâmetros como: pH, tempo de contato, massa de adsorvente e concentração inicial da solução do metal na bioadsorção. As soluções metálicas utilizadas nos procedimentos de adsorção foram obtidas através de diluições de soluções estoque contendo  $5.000 \text{ mg l}^{-1}$  do metal em questão. As soluções estoque foram preparadas a partir dos seguintes sais fornecidos pela VETEC:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{NH}_4\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sendo que todos esses reagentes apresentavam grau de pureza analítico. A massa de adsorvente empregada nos experimentos de adsorção variou entre 20,0 e 300,0 mg. O contato entre bioadsorvente e adsorvato foi efetivado em um agitador horizontal, TECNAL trabalhando na frequência de 150 rpm, os tempos de agitação variaram de 5 min à 12 horas. As temperaturas foram fixadas, colocando esse agitador numa câmara climatizada fornecida pela Oxylab.

A Figura 1 mostra a esquematização da adsorção de íons metálicos em batelada.

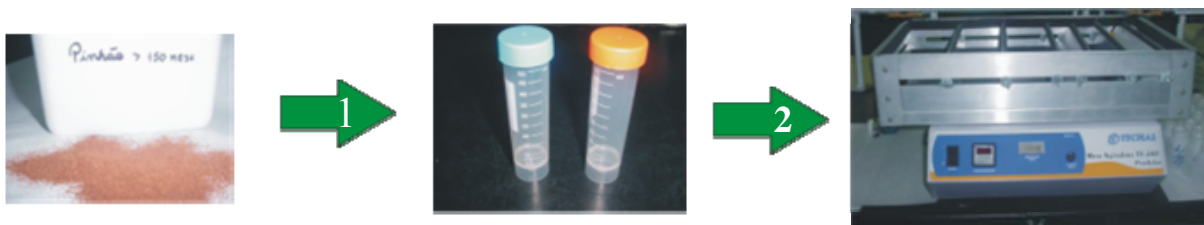


Figura 1. Esquema de adsorção em batelada, na etapa 1, além do bioadsorvente, são adicionados aos frascos soluções (em pH apropriados) contendo íons metálicos para a ocorrência da adsorção, na etapa 2 esses sistemas são agitados horizontalmente para efetivação do contato.

Alíquotas com volumes de 20,0 ml de solução contendo íons metálicos entravam em contato com o bioadsorvente PNS variando suas concentrações em relação ao metal pesquisado no intervalo de 10,00 a  $1.000,0 \text{ mg l}^{-1}$ . Já as alíquotas de 20 ml de Cr(VI) que mantiveram

contato com o PW variaram suas concentrações na faixa de 10,00 a 2.000,0 mg l<sup>-1</sup>. O comportamento de bioadsorção também foi investigado sob variação do pH na faixa de 1,5 a 6,5, (esses valores foram ajustados utilizando um pHmetro digital e soluções de HCl e NaOH 1 mol l<sup>-1</sup>) esse intervalo foi aplicado a todos os sete metais pesquisados neste trabalho.

Ao finalizar cada experimento de adsorção, retiravam-se alíquotas de 10 ml do sobrenadante dos frascos cônicos de agitação, sendo esses volumes centrifugados com o objetivo de eliminar a possibilidade de permanência de alguma partícula de bioadsorvente.

Alíquotas de 1 a 5 ml do centrifugado foram, adequadamente, diluídas com água deionizada, empregando-se um conjunto de balões volumétricos de capacidade variando entre 10,0 e 100,0 ml. Em seguida essas soluções foram analisadas por FAAS obtendo-se os valores das concentrações dos íons metálicos. Os valores das concentrações fornecidos por (FAAS) foram corrigidos pelos respectivos fatores de diluição, quando ocorreu necessidade de diluições. Essa correção foi realizada multiplicando-se os valores das concentrações encontradas no equipamento pelos fatores de diluição apropriados.

As concentrações das soluções que passaram por processos de adsorções nos bioadsorventes foram analisadas no espectrômetro Perkin-Elmer Analyst 200 utilizando lâmpadas de cátodo oco de: Ferro ( $\lambda=248,33$  nm), Zinco ( $\lambda=213,86$  nm), Cobre ( $\lambda=324,75$  nm), Manganês ( $\lambda=279,48$  nm) e Chumbo ( $\lambda=217,00$ nm) com a atomização provocada pela chama de mistura de ar-acetileno de 10:2,5 l min<sup>-1</sup> e Cromo ( $\lambda=357,87$  nm) com mistura de ar-acetileno de 7,6 : 4,3 l min<sup>-1</sup>.

Os experimentos em batelada foram realizados no intuito de se determinar a dosagem mínima necessária de cada bioadsorvente capaz de remover quantitativamente íons metálicos presentes em uma solução. Para tal foram utilizadas concentrações de biomassa no intervalo de 1,5 a 15,0 g l<sup>-1</sup>. Essas doses de bioadsorventes entraram em contato com soluções contendo íons metálicos em concentrações de: 100 mg l<sup>-1</sup> para soluções de: Cu(II), Mn(II) e Pb(II), a 250 mg l<sup>-1</sup> para adsorção de Cr(VI).

#### **4.5.1.1 Experimentos para determinação dos modelos cinéticos de adsorção.**

Nesta etapa do trabalho verificou-se o comportamento de adsorção dos íons metálicos nos bioadsorventes variando-se o tempo de agitação no qual ocorria o contato efetivo entre adsorvato e adsorvente. Para tal foram colocados para agitar, simultaneamente, conjuntos



contendo condições idênticas de: pH, massa de bioissorvente, volume e concentração de uma solução do íon metálico. Em determinados intervalos de tempo ocorria a retirada dos frascos do sistema de agitação, separando-se a fase sólida da líquida. Posteriormente realizavam-se as diluições para as determinações por FAAS.

#### **4.5.1.2 Experimentos para determinação dos modelos de equilíbrio de adsorção.**

Os experimentos para modelar a adsorção no equilíbrio foram executados pela agitação de um conjunto de frascos contendo condições idênticas de: pH, massa de bioissorvente, volume da alíquota da solução de metal, tempo de contato e mantendo-se temperatura constante em 25°C. O único parâmetro variado nos experimentos de equilíbrio foi a concentração das alíquotas das soluções metálicas iônicas que entravam em contato com o bioissorvente.

#### **4.5.2 Experimentos de dessorção dos íons metálicos**

Nestes experimentos verificou-se a possibilidade de reutilização dos bioissorventes através da realização das seguintes etapas: adsorção, dessorção e adsorção novamente. A etapa de dessorção foi provocada pelo contato da fase sólida resultante da primeira etapa de adsorção (bioissorvente contendo íons metálicos adsorvidos) com soluções aquosas de diferentes reagentes capazes de substituir os íons metálicos adsorvidos ao bioissorvente. Assim os íons metálicos voltariam para a solução aquosa. As informações de identificação e dosagem dos bioissorventes utilizados, concentração da solução metálica iônica, volume das soluções de dessorção, intervalos de concentrações das soluções de dessorção e tempo de agitação para dessorção de cada íon metálico estão apresentados na Tabela II.

A presença ou ausência de dessorção de íons pela utilização dessas soluções serviu como subsídio para proposições quanto a possíveis mecanismos de adsorção ocorridos durante a bioissorção. Após a etapa de dessorção o bioissorvente foi seco em estufa, pesado e novamente utilizado em um novo processo de adsorção de íons metálicos, esse procedimento verificou a potencialidade de reutilização do bioissorvente.

Tabela II. Condições experimentais de dessorção dos íons metálicos nos biossorventes PNS e PW.

Condições \ Metais	Cu(II)	Mn(II)	Pb(II)	Cr(III)	Fe(III)	Zn(II)	Cr(VI)
Conc.da Solução (mol l <sup>-1</sup> )	100,0	100,0	100,0	200,0	200,0	200,0	500,0
Tempo de agitação (min)	300	300	300	150	150	150	600
Biossorvente	PNS	PNS	PNS	PNS	PNS	PNS	PW
Dosagem de bios. (g l <sup>-1</sup> )	5	5	5	4	4	4	5
HCl (mol l <sup>-1</sup> )	0,050 -1,00	0,050 - 1,00	0,050 -1,00	0,050 - 0,80	0,050 - 0,80	0,050 - 0,80	0,010 - 0,30
NaOH (mol l <sup>-1</sup> )	0,050 - 0,15	0,050 - 0,15	0,050 - 0,15	0,050 - 0,15	0,050 - 0,15	0,050 - 0,15	0,010 - 0,30
KCl (mol l <sup>-1</sup> )	0,010 - 0,50	0,010 - 0,50	0,010 - 0,50	0,010 - 0,50	0,010 - 0,50	0,010 - 0,50	0,050 - 0,50
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol l <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	3,0
Vol. Da sol. de dessorção (ml)	20,0	20,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

#### 5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR

As Figuras 2 e 3 mostram o espectro vibracional FTIR da casca de noz pecã e casca de pinhão respectivamente. Na Figura 2 observa-se uma larga banda com máximo em  $3405\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento de grupos  $\text{O-H}^{57}$ . A banda em  $2925\text{ cm}^{-1}$  é decorrente de estiramentos  $-\text{CH}_2-$  ligados a grupos metilenos e a banda fraca em  $2854\text{ cm}^{-1}$  esta associada a estiramentos  $-\text{CH}-$  de grupos metilas presentes na casca de noz pecã (PNS) <sup>57, 58</sup>.

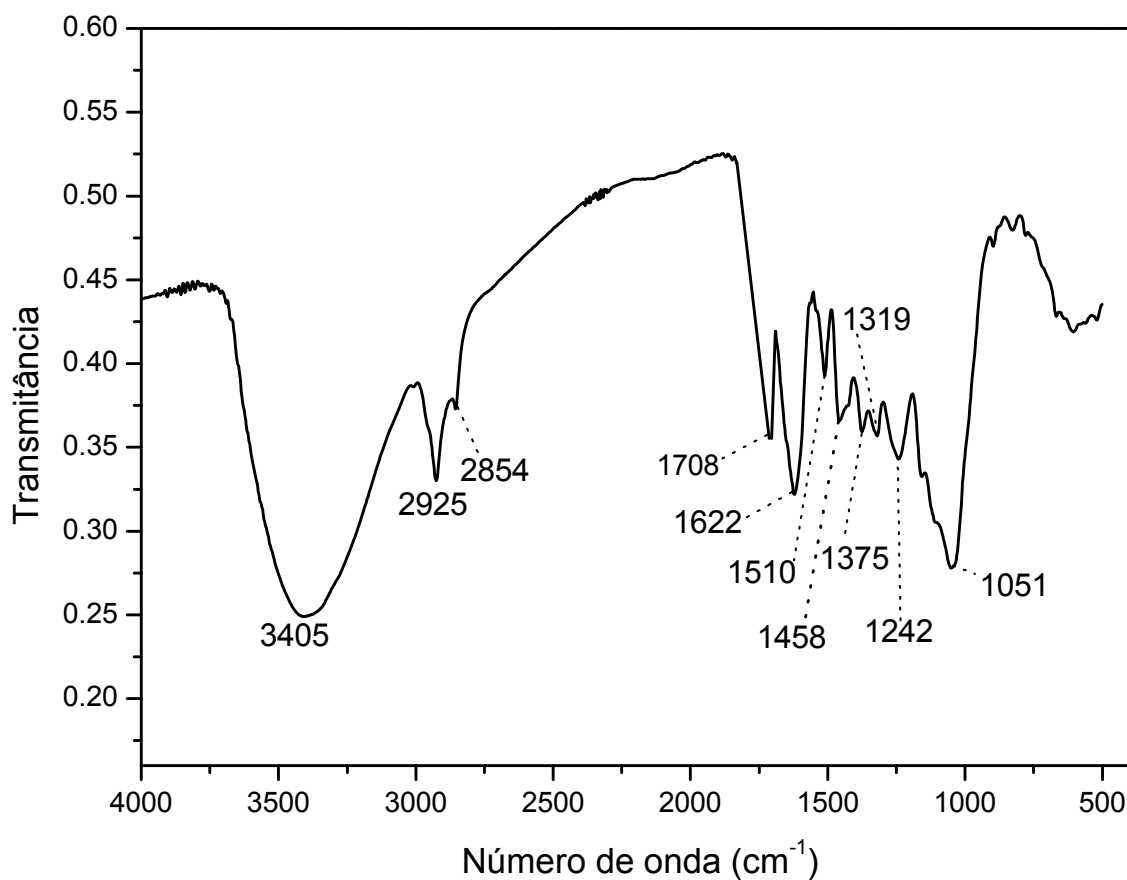


Figura 2. Espectro de infravermelho (FTIR) da casca de noz pecã, utilizando resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 100 varreduras acumuladas entre  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ .

A banda aguda observada em  $1708\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à ligação C=O do ácido carboxílico que é normalmente encontrado em materiais fibrosos contendo pectina<sup>58,59</sup>. O forte pico que aparece em  $1622\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento vibracional do grupo C=O de ácidos carboxílicos existente em ligações de hidrogênio intramoleculares<sup>58,59</sup>. O pico agudo observado em  $1510\text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao estiramento dos grupos C=C pertencentes a anéis aromáticos. A banda em  $1458\text{ cm}^{-1}$  confirma a presença de grupos C=C de anéis aromáticos<sup>57</sup>. O aparecimento de muitas bandas entre  $1319$  e  $1051\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a ligações C-O pertencentes a grupos fenólicos<sup>60</sup>. O padrão de vários picos agudos é uma característica de ligações de C-O em diferentes tipos de fenóis, indicando que a casca de noz pecã é rica em taninos<sup>50,52</sup>.

Através desses resultados é possível inferir que os cátions metálicos se ligam ao biossorvente através de interações com os grupos de ácidos carboxílicos e fenólicos<sup>58,59</sup>. Os dados obtidos pela técnica FTIR corroboram com os resultados das análises elementares e de grupos funcionais apresentados na Tabela III.

A Figura 3 mostra o espectro vibracional da casca de pinhão (PW). As bandas de absorção a  $3357$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos de ligações O-H de interações macromoleculares e estiramentos de ligações C-H respectivamente<sup>57,60</sup>.

O pico agudo observado em  $1609\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a estiramentos de ligações C=C pertencentes a anéis aromáticos<sup>57</sup>. As diversas bandas apresentadas entre  $1319$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  estão associadas a ligações C-O característica da presença de diferentes grupos fenólicos, indicando que a casca de pinhão comporta uma grande quantidade de taninos<sup>48,60</sup>.

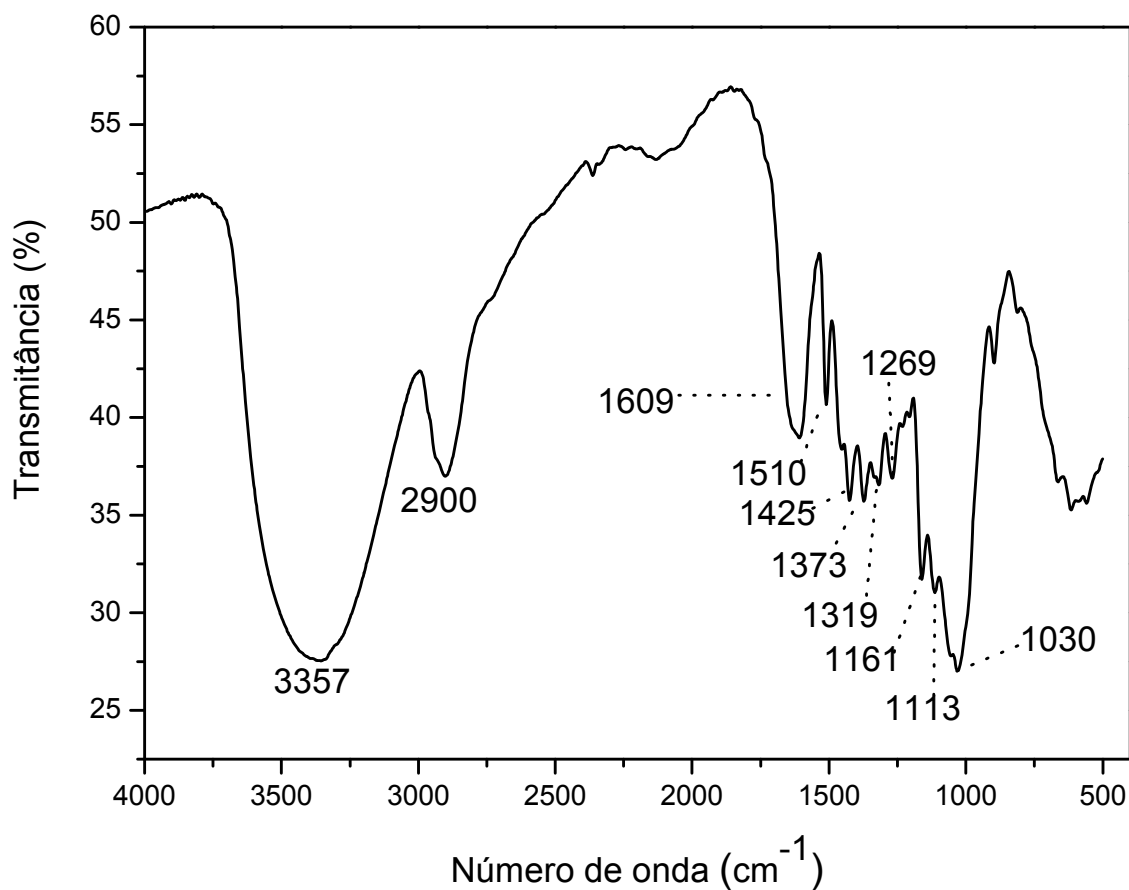


Figura 3. Espectro de infravermelho (FTIR) da casca de pinhão, utilizando resolução de 4 cm<sup>-1</sup> com 100 varreduras acumuladas entre 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

Esses resultados de análise de FTIR reportam principalmente a presença de grupos fenólicos, caracterizados pela presença de ligações OH e anéis aromáticos, estando também, em concordância com os resultados apresentados na análise elementar (veja Tabela III).

Tabela III. Propriedades químicas dos bio sorventes PNS e PW.

Análise elementar	PNS	PW
C (%)	48,72	44,21
H (%)	12,17	13,17
N (%)	1,39	0,41
Grupos carboxílicos (mmol.g <sup>-1</sup> )	1,04	0,01
Grupos fenólicos (mmol.g <sup>-1</sup> )	1,11	1,85
Total de cinzas (%)	1,09	1,76
Composição mineral		
Na (%)	0,114	0,102
K (%)	0,127	0,0980
Ca (%)	0,124	0,214
Mg (%)	0,087	0,114
P (%)	0,287	0,203
Fe (%)	0,073	0,062
Al (%)	0,098	0,101
Mn (%)	0,036	0,0450
Zn (%)	0,0047	0,0034
Cu (%)	0,0020	0,0012

Também na Tabela III é apresentada a concentração de grupos fenólicos presentes na estrutura do bio sorvente, esses dados foram obtidos pela titulação das amostras (particuladas) de bio sorvente<sup>48</sup>.

### 5.1.2 Análise de microscopia eletrônica

A Figura 4 apresenta as micrografias de varredura de elétrons da casca de noz pecã, onde é possível constatar a presença de uma morfologia compacta com fissuras, principalmente, na secção transversal da fibra do bio sorvente (Figura 4A). Por outro lado, na disposição longitudinal da fibra ocorrem poucas fissuras, como o que pode ser observado na figura 4B.

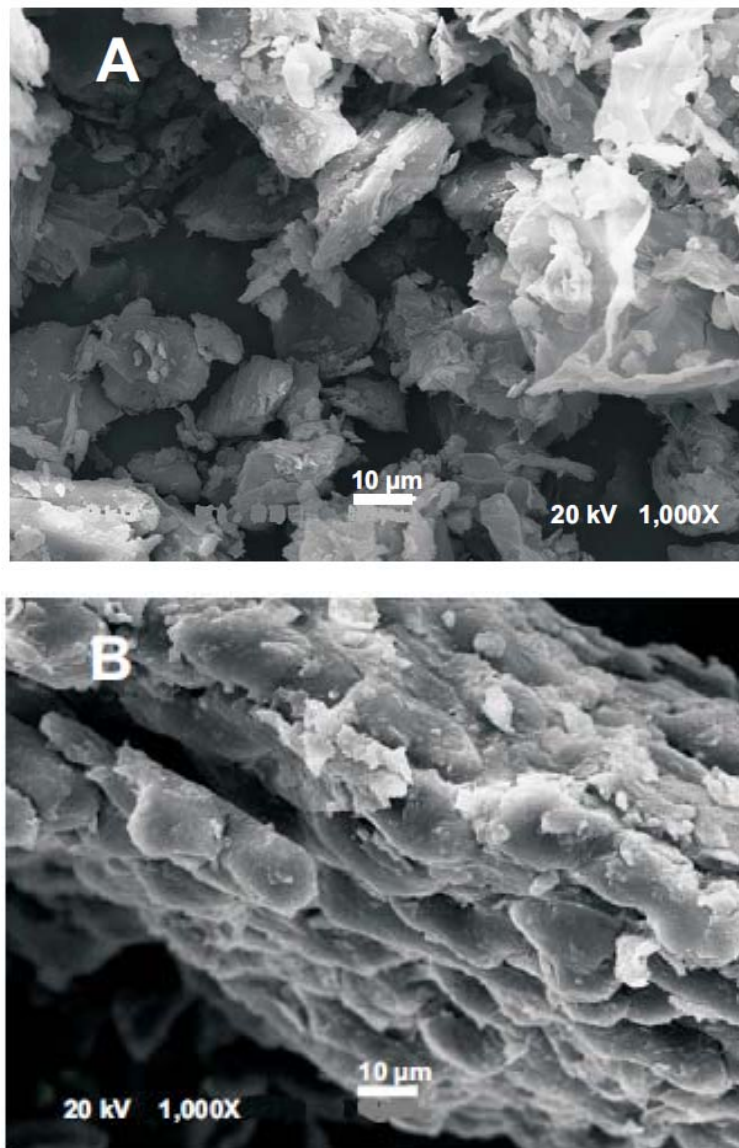


Figura 4. Microscopia de varredura de elétrons do biosorvente PNS: A) visão transversal da fibra com 1.000X; B) visão longitudinal da fibra, 1.000X.

A microscopia de varredura de elétrons (SEM) do biosorvente casca de pinhão (PW) (Fig. 5) foi obtida para avaliar as dimensões dos poros na estrutura da fibra. Porém a resolução das imagens obtidas, nesta análise não permitiu a comprovação da existência de microporos e mesoporos no biosorvente PW.

Nas micrografias apresentadas na Figura 5, pode ser observada a estrutura fibrosa do PW, com fissuras e buracos que indicam a presença de macroporos. Essa disposição estrutural pode contribuir para difusão de íons de Cr(VI) no biosorvente.

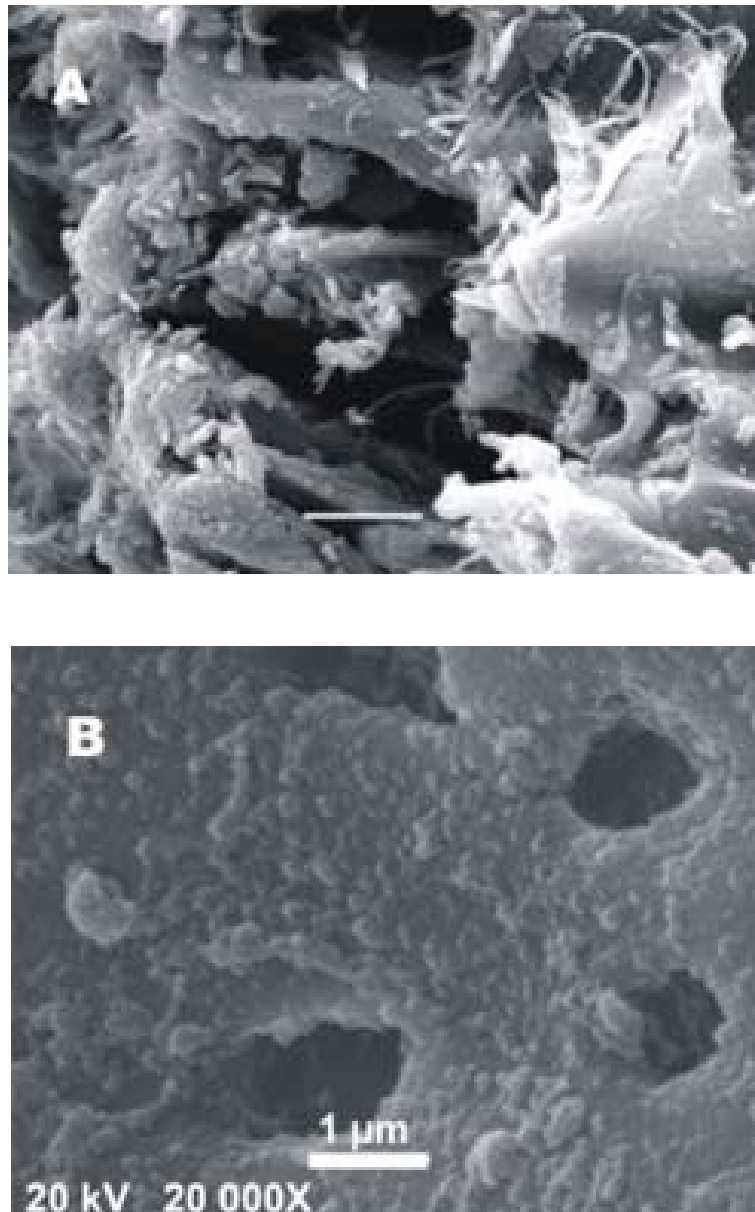


Figura 5. Microscopia de varredura de elétrons para o biosorvente PW: A) vista transversal da fibra 2.000X, B) vista de algumas cavidades na fibra, 20.000X.

O pequeno número de macroporos presentes na estrutura do PW visualizados na Figura 5 justifica a baixa área superficial específica de  $63 \pm 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ou seja, essa quantidade baixa de macroporos diminui a adsorção de nitrogênio<sup>56</sup>, já para o biosorvente PNS este valor foi relativamente mais elevado ( $100 \pm 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) fato que pode ser atribuído a maior presença de fissuras comprovada pela Figura 4.



Para esse bioissorvente a contribuição mais provável para a remoção de Cr(VI) ocorreu pela presença na estrutura de micro e macroporos, não visualizados nas micrografias (em função da baixa resolução de trabalho).

### 5.1.3 Distribuição de poros nos bioissorventes

A distribuição de tamanhos de poros do PW e PNS foi obtida pelo método BJH e estão apresentadas nas Figuras 6A e 6B, respectivamente. Nessas Figuras pode ser observado para o PW, que a curva de distribuição do diâmetro médio de poro apresenta um máximo em 3,6 nm seguido de uma diminuição da quantidade de poros entre 3,6 nm e 11 nm. Por outro lado, a quantidade média de poros entre os diâmetros 1,0 nm e 3,6 nm é predominante.

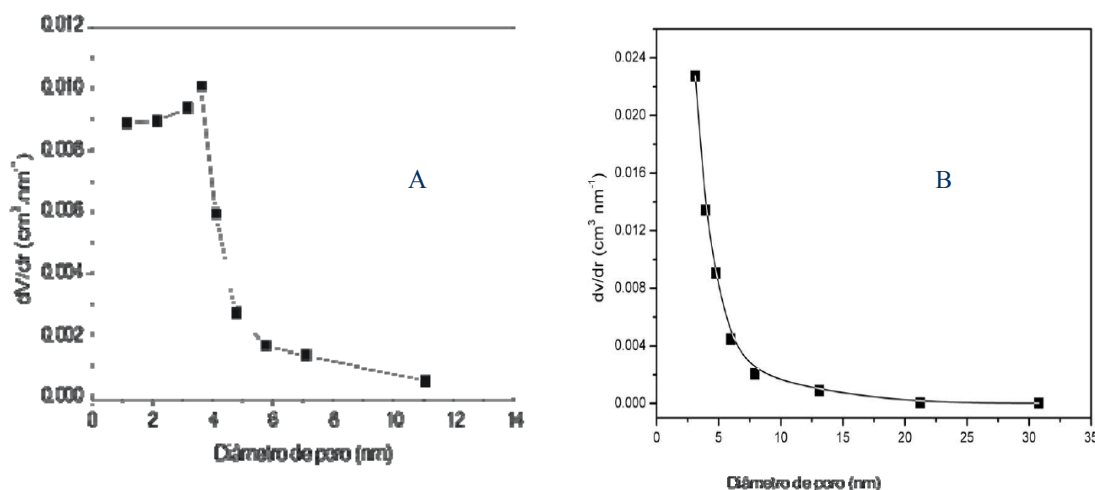


Figura 6. Distribuição de tamanhos de poros para o bioissorvente obtidos pelo método BJH, A) para o PW, B) para o PNS.

A distribuição de tamanhos de poros no bioissorvente PNS, obtido pelo método BJH, esta apresentado na Figura 6B. Como pode ser observado a curva de distribuição média de tamanhos de poros apresenta um comportamento análogo ao ocorrido com a casca de pinhão com um máximo em torno de 3,5 nm. A quantidade de poros presentes na casca de noz decresce com o aumento da medida dos diâmetros de poros, sendo que os poros com menos de 7 nm são predominantes na estrutura. Os bioissorventes PNS e PW são formados estruturalmente por uma mistura de microporos e mesoporos, sendo os primeiros definidos como poros que possuem diâmetro inferior a 2 nm. Esses resultados estão em concordância

com aqueles obtidos pela microscopia eletrônica de varredura (SEM), onde pequenas quantidades de macroporos são visualizadas na fibra da PNS. A existência de uma morfologia estrutural microporosa pode ser favorável, em termos de área superficial, a ocorrência de adsorção de íons metálicos nos bioadsorventes pesquisados <sup>2,53,55</sup>.

## 5.2 EFEITOS DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO

Um dos fatores mais relevantes nos experimentos de adsorção foi o efeito do pH do meio sobre a capacidade de adsorção dos cátions metálicos nos bioadsorventes. O pH do meio interfere no mecanismo de adsorção afetando a capacidade de adsorção dos bioadsorventes, devido à competição existente por sítios ativos entre espécies protônicas e os íons metálicos.

O efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Zn(II) e Fe(III) em PNS e Cr(VI) em PW foi investigada variando-se o pH na faixa de 2 a 8 e esta é apresentada nas Figuras 7 a 13, onde as pequenas barras verticais associadas a cada ponto representam as variações dos valores experimentais obtidos.

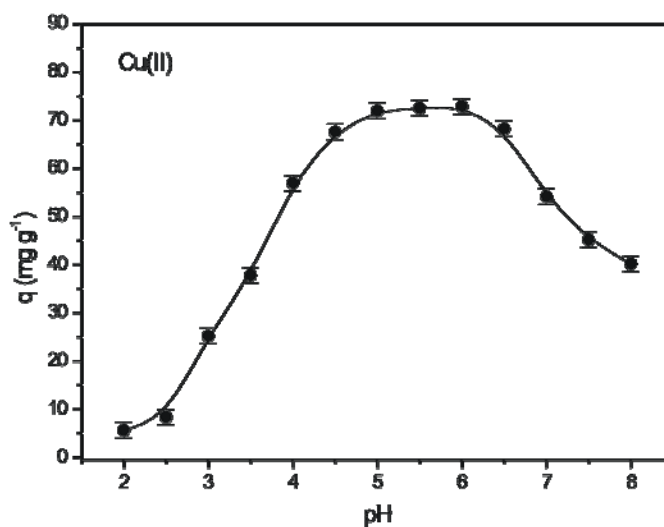


Figura 7. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Cu(II) em concentração de 100 mg l<sup>-1</sup>, bioadsorvente PNS na dosagem de 5 g l<sup>-1</sup> e tempo de agitação de 120 minutos.

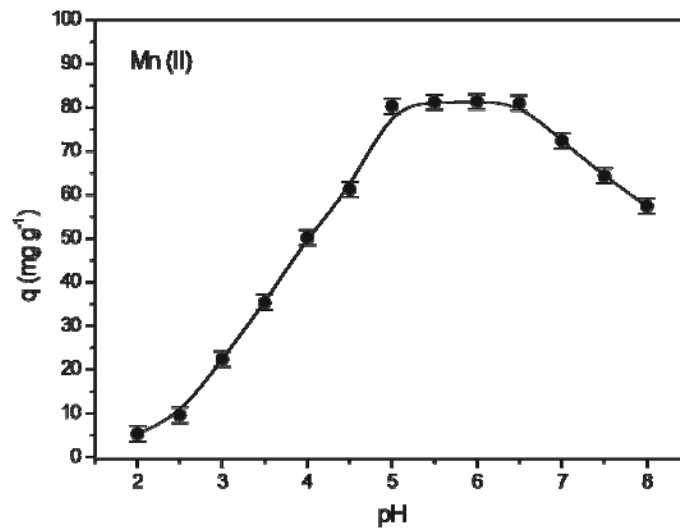


Figura 8. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Mn(II) em concentração de  $100 \text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de  $5 \text{ g l}^{-1}$  e tempo de agitação de 240 minutos.

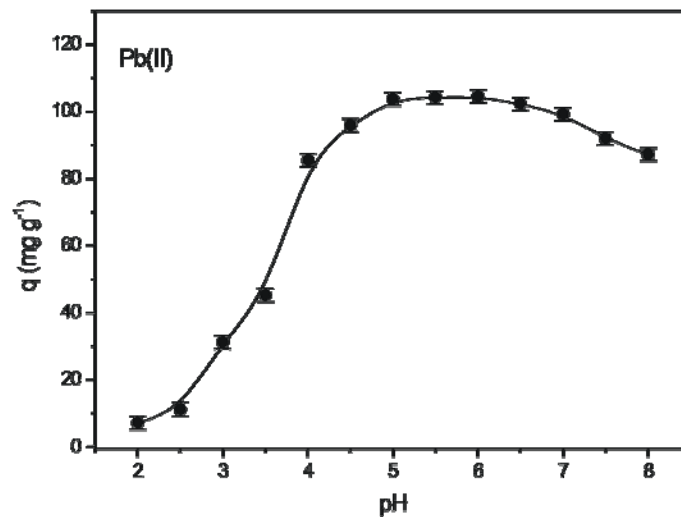


Figura 9. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Pb(II) em concentração de  $100 \text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de  $4 \text{ g l}^{-1}$  e tempo de agitação de 180 minutos.

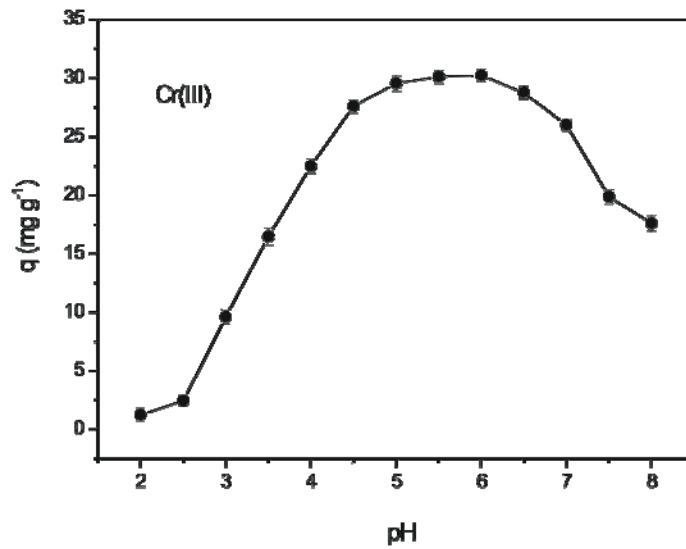


Figura 10. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Cr(III) em concentração de 200 mg l<sup>-1</sup>, biossorvente PNS na dosagem de 4 g l<sup>-1</sup> e tempo de agitação de 120 minutos.

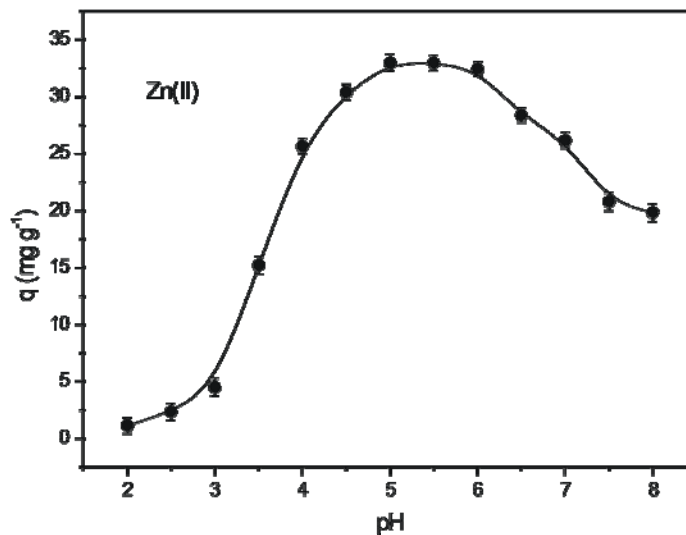


Figura 11. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção (q) (n=3) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Zn(II) em concentração de 200 mg l<sup>-1</sup>, biossorvente PNS na dosagem de 4g l<sup>-1</sup> e tempo de agitação de 120 minutos.

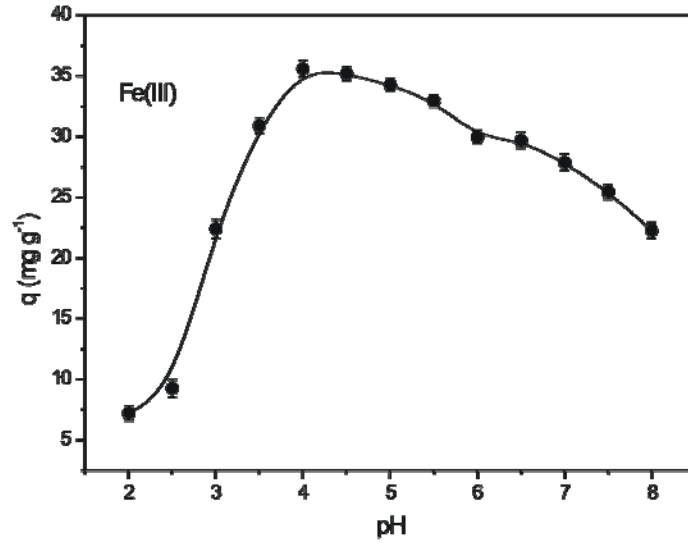


Figura 12. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção ( $q$ ) ( $n=3$ ) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Fe(III) em concentração de  $200 \text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PNS na dosagem de  $4 \text{ g l}^{-1}$  e tempo de agitação de 120 minutos.

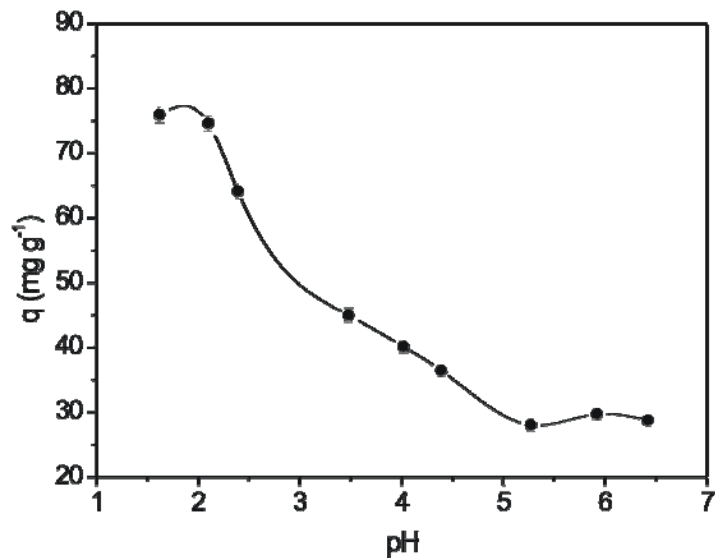
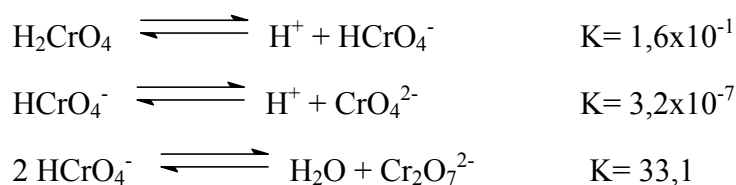


Figura 13. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção ( $q$ ) ( $n=3$ ) utilizando sistemas de adsorção compostos por de íons metálicos de Cr(VI) em concentração de  $250 \text{ mg l}^{-1}$ , biossorvente PW na dosagem de  $5 \text{ g l}^{-1}$  e tempo de agitação de 600 minutos.

Como pode ser observado nas Figuras 7 a 13 o máximo da capacidade de adsorção ( $q$ ) para a maioria dos metais, com exceção do Fe(III) e Cr(VI), ocorreu no intervalo de pH de 5,0 a 6,0. A capacidade de adsorção de íons de Fe(III) em PNS teve seu máximo em torno do pH 3,5 decrescendo seu valor em pH superiores a 4. Para valores de pH superiores a 6,0 ocorreu um decréscimo na quantidade de metal adsorvida no biossorvente PNS. Uma possível explicação para a diminuição da capacidade de adsorção em valores de pH superiores a 6 é a ocorrência da hidrólise dos íons metálicos, essa hidrólise forma hidróxidos que estabilizam os íons metálicos, não ocorrendo a adsorção.<sup>61</sup> Já em valores de acidez com pH inferior a 4 a biossorção esta limitada a baixa presença de grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) consequência do deslocamento do equilíbrio de dissociação de ácidos carboxílicos presentes na estrutura do biossorvente para a forma não ionizada dos mesmos ( $\text{COOH}$ ), fato que reduz os sítios ativos de adsorção e por consequência a capacidade de adsorção do biossorvente<sup>61</sup>.

Nas Figuras 7 a 13 verifica-se que na faixa de pH entre 5 e 6 ocorreram os valores maiores de capacidade de adsorção (cinco dos sete sistemas pesquisados apresentaram uma maior adsorção de íons metálicos nesta faixa de pH). A causa desse comportamento esta associada ao fato de que nesse intervalo de pH, que varia de 5 a 6, encontram-se também os valores dos  $K_{ps}$  dos ácidos carboxílicos presentes na estrutura do biossorvente, ou seja, quando o pH do meio é próximo ao valor do  $K_{ps}$  ocorre uma maior dissociação desses ácidos, gerando, desta forma, uma maior quantidade de espécies ( $\text{COO}^-$ ) responsáveis pela adsorção dos íons metálicos. Já em pH superiores a 6 é iniciado o processo de hidrólise dos íons metálicos, que ao formarem hidróxidos acabam por estabilizar a carga positiva do cátion, que, desta forma, interage menos com o biossorvente<sup>61</sup>.

O efeito do pH na adsorção de Cr(VI) em casca de pinhão pode ser atribuído às interações entre os complexos formados com o metal na superfície do biossorvente e os sítios ativos do mesmo conforme indica o mecanismo descrito pela Figura 31. O Cr(VI) se apresenta em soluções aquosas sob a forma de diferentes espécies, conforme o pH do meio<sup>62</sup>. O Cr(VI) pode existir em muitas formas estáveis como;  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e a abundancia relativa de cada espécie em particular depende da concentração do íon cromo e do pH da solução<sup>62</sup>. As espécies de Cr(VI) presentes em soluções aquosas são descritas nas reações de equilíbrio a seguir:



Geralmente a adsorção de ânions contendo Cr(VI) ocorre na forma  $\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $\text{HCrO}_4^-$  em  $\text{pH} \geq 4,0$  <sup>48</sup>. Já em  $\text{pH} \leq 3,0$  a forma dicromato é, normalmente, a favorecida <sup>63</sup>. A Figura 12 mostra que o melhor pH para executar adsorção de Cr(VI) esta entre 1,5-2,0, comprovando resultados apresentados em trabalhos anteriores <sup>48, 62</sup>.

### **5.3 DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM DOS BIOSSORVENTES PNS E PW DURANTE AS ADSORÇÕES.**

Nesta parte do trabalho experimental foram realizadas as determinações das dosagens mais apropriadas (em g/l) dos bioissorventes PNS para remoção de íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) e PW para remoção de íons de Cr(VI) de soluções aquosas.

A partir da observação das curvas de percentual de remoção de íons metálicos versus dosagem do biosorvente apresentadas nas Figuras 13 a 19, é possível verificar que dosagens próximas a  $4,0 \text{ g l}^{-1}$  de bioissorvente são suficientes para que ocorra um comportamento quantitativo na remoção de íons de Cr(III), Mn(II), Fe(III), Pb(II) e Zn(II). Já soluções contendo Cu(II), Cr(VI) foram remediadas com alta eficiência utilizando dosagens de bioissorventes entre  $4,5$  e  $5 \text{ g l}^{-1}$ .

O aumento na porcentagem de remoção de íons metálicos com o aumento na dosagem de bioissorvente pode ser atribuído ao acréscimo ocorrido no número de sítios ativos disponíveis para a adsorção, aumentando, desta forma, o valor do percentual de remoção.

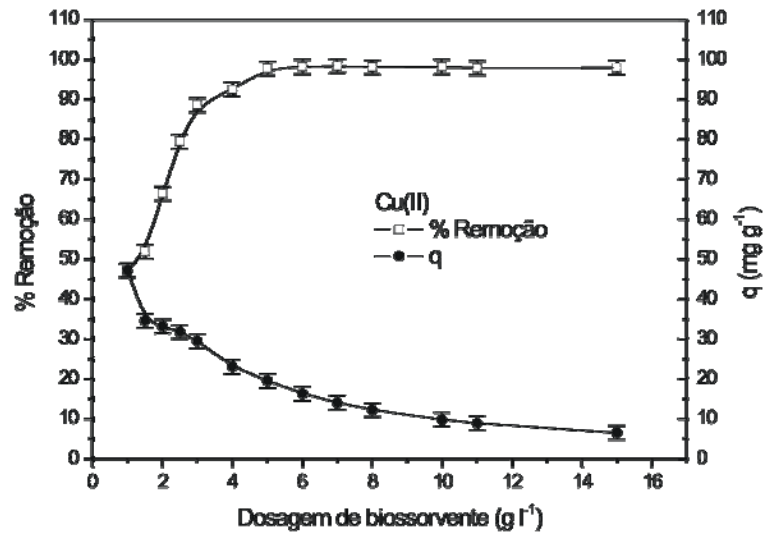


Figura 14. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Cu (II) à 25 °C, utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 100,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.

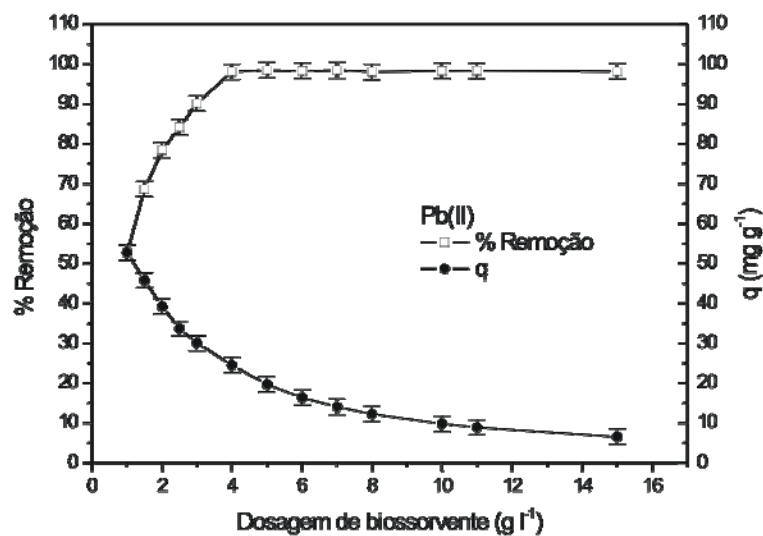


Figura 15. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Pb(II) à 25 °C, utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 100,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.



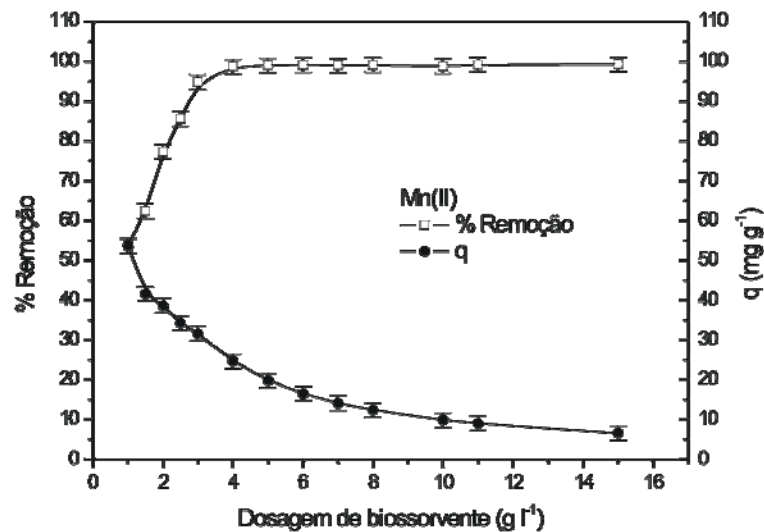


Figura 16. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Mn(II) à 25 °C, utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 100,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.

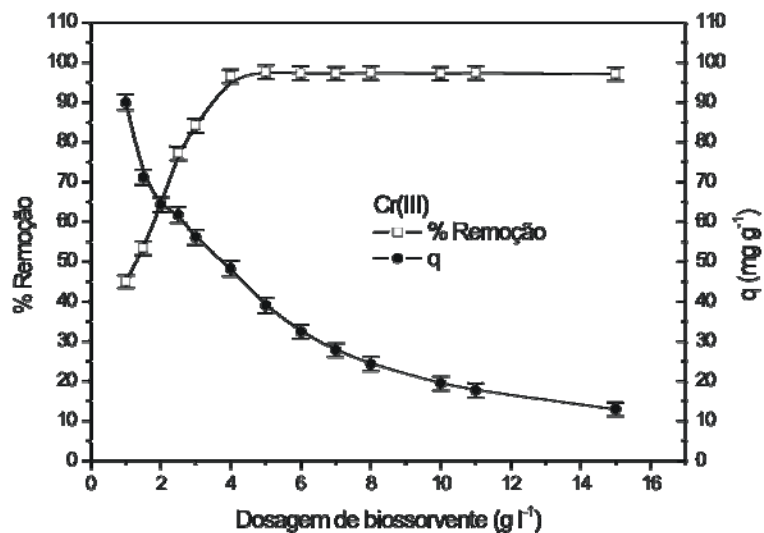


Figura 17. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Cr(III) à 25 °C utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 200,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.

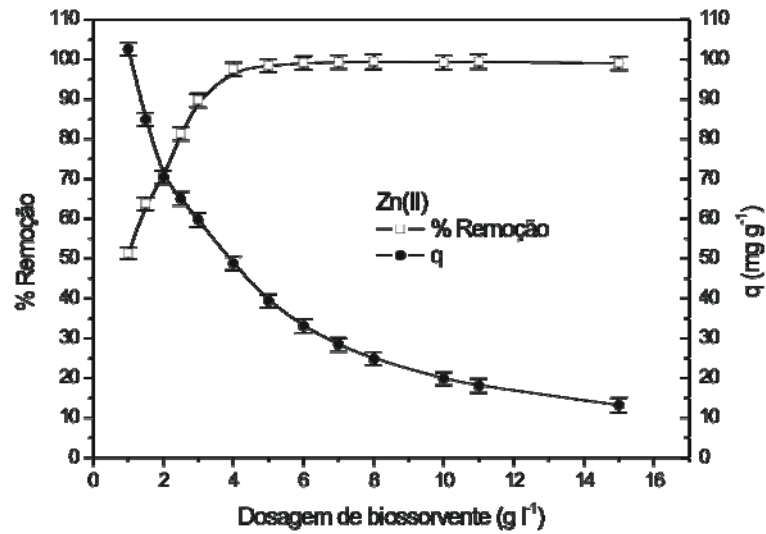


Figura 18. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Zn(II) à 25 °C utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 200,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.

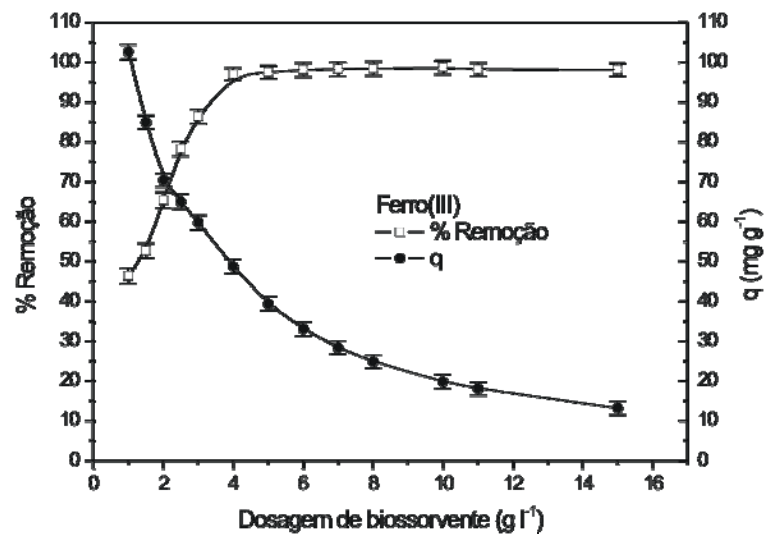


Figura 19. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Fe(III) à 25 °C utilizando PNS como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 200,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.

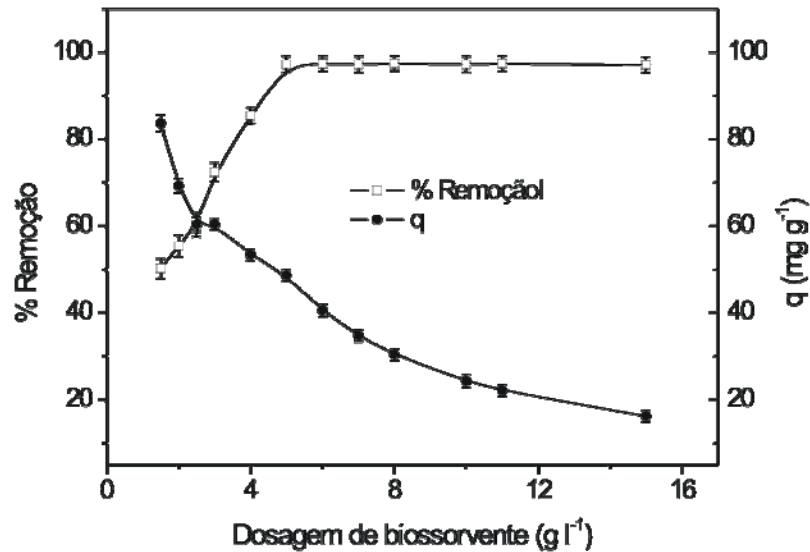


Figura 20. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de íons de Cr(VI) à 25 °C utilizando PW como biossorvente em 20,0 ml de uma solução contendo 250,0 mg l<sup>-1</sup> de íons metálicos e n=3.

Por outro lado, o aumento excessivo na dosagem de biossorvente acarretou uma diminuição no percentual de íons metálicos removidos do meio aquoso por grama de biossorvente ( $q_e$ ), como pode ser observado nas Figuras 14 à 20.

A explicação para tal comportamento esta baseada nas seguintes suposições:

- Diminuição do movimento difussivo dos íons metálicos devido à redução do gradiente de concentração dos mesmos entre as zonas afastadas e próximas aos sítios ativos (o gradiente de concentração dos íons é força motriz da difusão de íons), no início ocorre uma quantidade maior de íons para poucos sítios ativos resultando em um grande gradiente de concentração, já com o aumento da dosagem a quantidade de sítios ativos aumenta fazendo com que o gradiente de concentração diminua, pois os íons disponíveis são divididos entre uma quantidade maior de sítios, assim o transporte difussivo tem seu valor reduzido em altas dosagens.
- Ao manter-se a quantidade de íons metálicos constante e aumentar a dose de biossorvente, mais sítios ativos estariam disponíveis para a mesma quantidade de íons, ou seja, após a adsorção, cada unidade de massa de biossorvente adsorveria uma menor quantidade de íons metálicos.

- Possibilidade de diminuição de sítios ativos pela interação de partículas de biossorventes formando aglomerados e assim ocultando sítios ativos disponíveis para adsorção, fato comprovado em trabalhos anteriores <sup>64</sup>.

#### 5.4 ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção envolveu a investigação do comportamento experimental da capacidade de adsorção ( $q$ ) em função do tempo de contato durante os processos de adsorção. A determinação da cinética de adsorção tem sua importância baseada nas informações que a mesma fornece quanto a caminhos e mecanismos que comandam os processos de adsorção de um íon metálico sobre um biossorvente. Os ajustes nos modelos cinéticos foram realizados utilizando equações não lineares, devido às suas vantagens em relação a modelos que utilizam equações lineares.

Além disso, as equações lineares não levam em consideração que os erros associados a cada ponto experimental nem sempre podem ser linearizados <sup>62,65,66</sup>. Dessa forma, valores discrepantes dos parâmetros cinéticos podem ser obtidos se uma equação linear não adequada for utilizada <sup>62,65,66</sup>. Ultimamente, bons resultados têm sido obtidos em diversos trabalhos de adsorção devido ao uso de equações não-lineares para modelagens cinéticas e de equilíbrios. Isso cada vez mais estimula a utilização desse tipo de tratamento matemático para modelagem de sistemas de adsorção por batelada <sup>15, 49, 58 66, 67</sup>.

Os modelos cinéticos descritos na introdução desse trabalho foram testados com o intuito de encontrar aquele que melhor descrevesse o comportamento experimental da cinética de adsorção. Os experimentos de cinética foram realizados variando-se o tempo de contato de adsorção utilizando as condições otimizadas de dose de biossorvente e pH da solução de íons metálicos. Os sistemas de adsorção formados consistiam da união do biossorvente (PNS ou PW) com um efluente sintético contendo íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) ou Cr(VI). As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas de cinética de adsorção de Cr(VI) em PW.

Para a escolha dos modelos cinéticos que mais se adequaram ao comportamento experimental utilizaram-se os critérios de análise a seguir apresentados:

- Os menores valores da função erro  $F_{(erro)}$ .
- Os valores mais próximos da unidade do fator de determinação ( $R^2$ ).

A função erro avalia as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o pontos ajustado pela equação que rege o modelo. Assim pequenos valores da função erro sugerem um bom ajuste do modelo <sup>67</sup>.

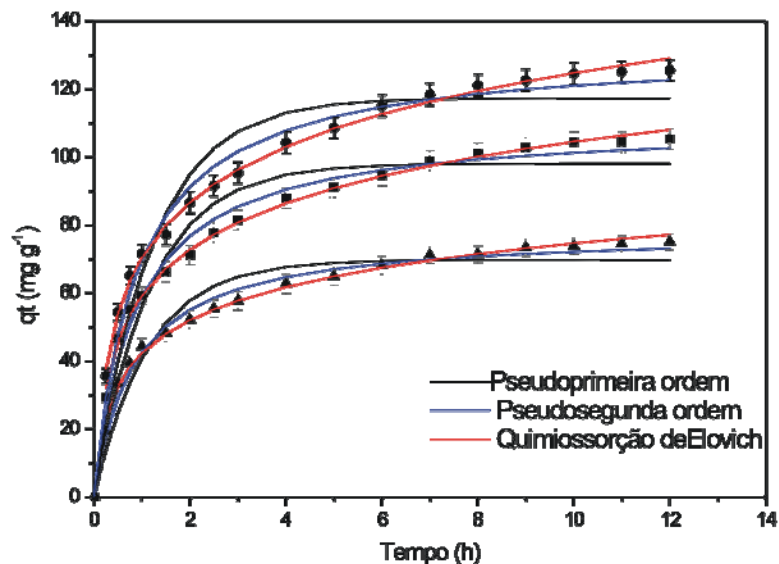


Figura 21. Curvas cinéticas não-lineares aplicadas na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando PW à 25 °C, pH 2,0 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l<sup>-1</sup>. Os símbolos  $\bullet$   $\blacksquare$   $\blacktriangle$ , representam concentrações iniciais de 500,0, 700,0 e 1000,0 mg l<sup>-1</sup> respectivamente.

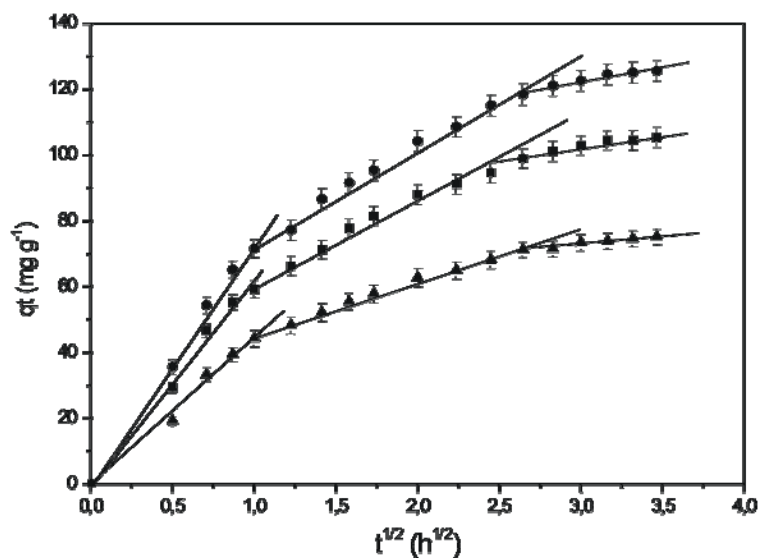


Figura 22. Modelo de difusão intrapartícula aplicado na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando PW à 25 °C, pH 2,0 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l<sup>-1</sup>. Os símbolos  $\bullet$   $\blacksquare$   $\blacktriangle$  representam concentrações iniciais de 500,0, 700,0 e 1000,0 mg l<sup>-1</sup> respectivamente.

No mesmo sentido, o valor de  $R^2$  também mensura as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o valor médio obtido de todos os pontos da curva. Desta forma, o fator de determinação  $R^2$  é mais uma ferramenta aliada na escolha de um bom modelo cinético<sup>56, 67</sup>. O ajuste dos modelos cinéticos para adsorções dos íons metálicos utilizando PNS estão apresentados nas Figuras 23 à 28.

A Tabela IV mostra que os modelos cinéticos de quimiossorção de Elovich e de pseudosegunda ordem (devido aos bons valores dos parâmetros ( $R^2$ ) e  $F_{(erro)}$ ) são os modelos que melhor se ajustaram aos pontos experimentais da cinética de adsorção de Cr(VI) em PW, essa constatação pode ser comprovada pela análise visual das Figuras 20 e 21.

Tabela IV. Parâmetros cinéticos para Cr(VI), utilizando PW como adsorvente nas condições de temperatura de 25 °C, pH 2,0 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l<sup>-1</sup>.

	C <sub>o</sub> (mg l <sup>-1</sup> )		
	500,0	700,0	1000,0
Pseudo primeira ordem			
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,883	0,851	0,830
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	69,9	98,2	117,4
R <sup>2</sup>	0,9465	0,9412	0,9395
F <sub>(erro)</sub>	0,1184	0,1333	0,1381
Pseudosegunda ordem			
k <sub>s</sub> (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,0153	0,0105	0,00859
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	78,3	110,1	131,8
h <sub>o</sub> (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	93,6	127,7	149,2
R <sup>2</sup>	0,9890	0,9863	0,9852
F <sub>(erro)</sub>	0,04841	0,06277	0,06749
Quimiossorção de Elovich			
α (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	284,9	396,9	461,5
β (g mg <sup>-1</sup> )	0,0711	0,0507	0,0422
R <sup>2</sup>	0,9961	0,9979	0,9978
F <sub>(erro)</sub>	0,04832	0,02570	0,02054
Difusão intrapartícula			
k <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup> )	16,21	25,02	29,15

Na análise dos valores de  $R^2$  e  $F_{(erro)}$  dos modelos de Elovich e Pseudosegunda ordem constata-se (para concentração de Cr(VI) de 500,0 mg l<sup>-1</sup>) que apesar do valor de  $R^2$  de Elovich (0,9961) ser melhor que o valor de  $R^2$  do modelo de pseudosegunda ordem (0,9890), o valor da função erro  $F_{(erro)}$  de Elovich (0,04832) é ligeiramente melhor que o valor da  $F_{(erro)}$  (0,04841) de pseudosegunda ordem. Esse resultado reforça a necessidade da utilização da função erro na escolha do melhor modelo cinético<sup>67</sup>.

Os coeficientes do modelo de difusão intrapartícula ajustados aos pontos experimentais da adsorção de Cr(VI) em PW estão apresentados na Tabela IV. A observação da Figura 22 evidencia a existência de três estágios lineares de adsorção, esses estágios revelam uma cinética de adsorção associada a três processos distintos de adsorção<sup>43</sup>, gerando três valores de constantes da taxa de adsorção<sup>42</sup>. Essa constante de taxa de adsorção  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) pode ser obtida pela inclinação das retas pertencentes a seção intermediária da Figura 22.

O comportamento da biossorção em cada um dos estágios pode ser explicado da seguinte maneira:

- No primeiro estágio (com valores de  $\sqrt{t} < 1,0$ ) o processo de interação na superfície do biossorvente governa a adsorção, sendo o mais rápido.
- No segundo estágio ( $1,0 < \sqrt{t} < 2,6$ ) a taxa de adsorção é atribuída a difusão intrapartícula.
- No terceiro estágio ( $\sqrt{t} > 2,6$ ) verifica-se a menor taxa de adsorção do processo que resulta em um pequeno aumento na capacidade de adsorção  $q_t$  durante esta etapa, sendo a etapa mais lenta do processo de biossorção.

Essa característica é atribuída à difusão dos íons metálicos no interior dos microporos do biossorvente (a existência desses microporos está evidenciado pelas Figuras 4 e 5).

Os modelos cinéticos testados nas biossorções de Cr(VI) realizadas no biossorvente PW também foram utilizados em adsorções dos íons Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III) e Zn(II) em PNS. Para descrever a cinética de adsorção dos íons metálicos no biossorvente PNS foram utilizados cinco modelos cinéticos, o resultado gráfico dessas modelagens está exposto no conteúdo das Figuras 23 à 28 e os parâmetros cinéticos desses modelos estão apresentados nas Tabelas V e VI.

As Tabelas V e VI também apresentam os valores da função erro e fator de determinação de cada modelo cinético em relação ao comportamento experimental de adsorção.

Tabela V. Parâmetros cinéticos para adsorção de íons de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) utilizando PNS como biossorvente, em condições de temperatura fixadas em 25 °C, pH 5,5, dosagem de biossorvente de 4,0 g l<sup>-1</sup> para Pb(II) e 5,0 g l<sup>-1</sup> para Cu(II) e Mn(II).

	C <sub>o</sub> (mg l <sup>-1</sup> )								
	Cu(II)			Mn(II)			Pb(II)		
	100,0	200,0	300,0	100,0	200,0	300,0	100,0	200,0	300,0
Ordem fracionária									
k <sub>AV</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0337	0,0318	0,0328	0,0185	0,0179	0,0173	0,02623	0,02795	0,02524
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	72,6	81,5	85,0	82,2	90,7	95,2	104,1	153,5	175,5
N	0,892	0,903	0,920	0,774	0,752	0,743	0,830	0,881	0,842
R <sup>2</sup>	0,9999	0,9996	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9991	0,9999
F <sub>(erro)</sub> (%)	1,10	1,78	1,60	0,91	1,56	0,87	2,26	3,26	1,40
Pseudoprimeira ordem									
k <sub>f</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0354	0,0334	0,0341	0,0223	0,0223	0,0218	0,0291	0,0300	0,0278
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	71,9	80,7	84,3	78,1	85,3	89,1	101,6	151,2	171,4
R <sup>2</sup>	0,9983	0,9983	0,9989	0,9899	0,9874	0,9865	0,9948	0,9970	0,9955
F <sub>(erro)</sub> (%)	3,83	3,61	28,98	11,67	12,37	13,64	6,78	3,60	6,84
Pseudosegunda ordem									
k <sub>s</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	5,50 10 <sup>-4</sup>	4,50 10 <sup>-4</sup>	4.40 10 <sup>-4</sup>	2,80 10 <sup>-4</sup>	2,60 10 <sup>-4</sup>	2,40 10 <sup>-4</sup>	3,00 10 <sup>-4</sup>	2,10 10 <sup>-4</sup>	1,70 10 <sup>-4</sup>
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	80,5	90,9	94,8	90,9	99,3	103,9	115,7	172,1	196,0
h <sub>o</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,56	3,72	3,96	2,31	2,56	2,59	4,01	6,22	6,53
R <sup>2</sup>	0,9938	0,9937	0,9926	0,9995	0,9994	0,9989	0,9980	0,9962	0,9976
F <sub>(erro)</sub> (%)	5,26	6,04	4,140	3,66	4,00	5,88	2,59	6,02	2,77
Quimiossorção									
α (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	8,92	9,05	9,69	5,74	6,34	6,58	9,76	14,4	15,5
β (g mg <sup>-1</sup> )	0,0663	0,0577	0,0555	0,0556	0,0510	0,0489	0,04453	0,02971	0,02606
R <sup>2</sup>	0,9635	0,9655	0,9624	0,9916	0,9932	0,9926	0,98079	0,9757	0,9807
F <sub>(erro)</sub> (%)	11,61	11,45	51,49	10,06	9,52	10,85	7,09	9,62	7,52
Difusão intrapartícula (estágio intermediário)									
k <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	2,81	2,34	2,21	2,48	2,83	2,89	4,96	3,61	4,53



Tabela VI. Parâmetros cinéticos de adsorção para íons de Cr(III), Fe(III) e Pb(II) no biossorvente PNS, utilizando as seguintes condições: temperatura de 25 °C e dosagem de biossorvente de 4,0 g l<sup>-1</sup> para os três metais, pH 5,5 para Cr(III) e Zn(II) e pH de 4,0 para íons de Fe(III).

	C <sub>0</sub> (mg l <sup>-1</sup> )								
		Cr(III)			Fe(III)			Zn(II)	
	100,0	200,0	300,0	100,0	200,0	300,0	100,0	200,0	300,0
Ordem fracionária									
k <sub>AV</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0693	0,0732	0,0661	0,0601	0,0569	0,0589	0,0394	0,0423	0,0386
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	31,7	48,3	57,0	34,7	49,2	59,3	32,1	49,2	62,1
N	0,620	0,631	0,730	0,719	0,681	0,677	0,533	0,604	0,581
R <sup>2</sup>	0,9979	0,9985	0,9995	0,9958	0,9973	0,9984	0,9944	0,9979	0,9989
F <sub>(erro)</sub> (%)	1,65	1,42	1,29	3,67	2,44	1,89	6,34	2,64	2,74
Pseudoprimeira ordem									
k <sub>f</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0751	0,0782	0,0694	0,0649	0,0635	0,0652	0,0575	0,0543	0,0523
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	30,7	47,0	56,0	34,0	47,8	57,7	29,4	46,4	57,9
R <sup>2</sup>	0,9761	0,9805	0,9895	0,9865	0,9843	0,9849	0,9546	0,9719	0,9666
F <sub>(erro)</sub> (%)	8,55	7,59	6,74	7,65	7,19	7,27	10,6	9,84	10,7
Pseudosegunda ordem									
k <sub>s</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,00351	0,00240	0,00173	0,00256	0,00175	0,00151	0,00244	0,00145	0,00111
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	32,7	50,1	59,9	36,6	51,6	62,1	32,1	50,7	63,4
h <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,76	6,02	6,22	3,43	4,65	5,83	2,51	3,73	4,46
R <sup>2</sup>	0,9968	0,9989	0,9969	0,9954	0,9988	0,9993	0,9917	0,9977	0,9969
F <sub>(erro)</sub> (%)	2,78	1,77	2,44	4,30	1,85	1,69	4,33	3,34	3,54
Quimiossorção									
α (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	29,7	51,3	40,2	18,2	22,9	30,8	10,1	14,4	16,5
β (g mg <sup>-1</sup> )	0,228	0,152	0,119	0,186	0,130	0,110	0,197	0,123	0,0972
R <sup>2</sup>	0,9675	0,9661	0,952	0,9580	0,9673	0,9665	0,9885	0,984	0,9886
F <sub>(erro)</sub> (%)	8,20	8,74	10,9	10,5	10,1	9,82	8,26	3,34	6,14
Difusão intrapartícula (estágio intermediário)									
k <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	1,08	1,04	1,91	0,778	0,742	0,805	1,09	1,64	2,20

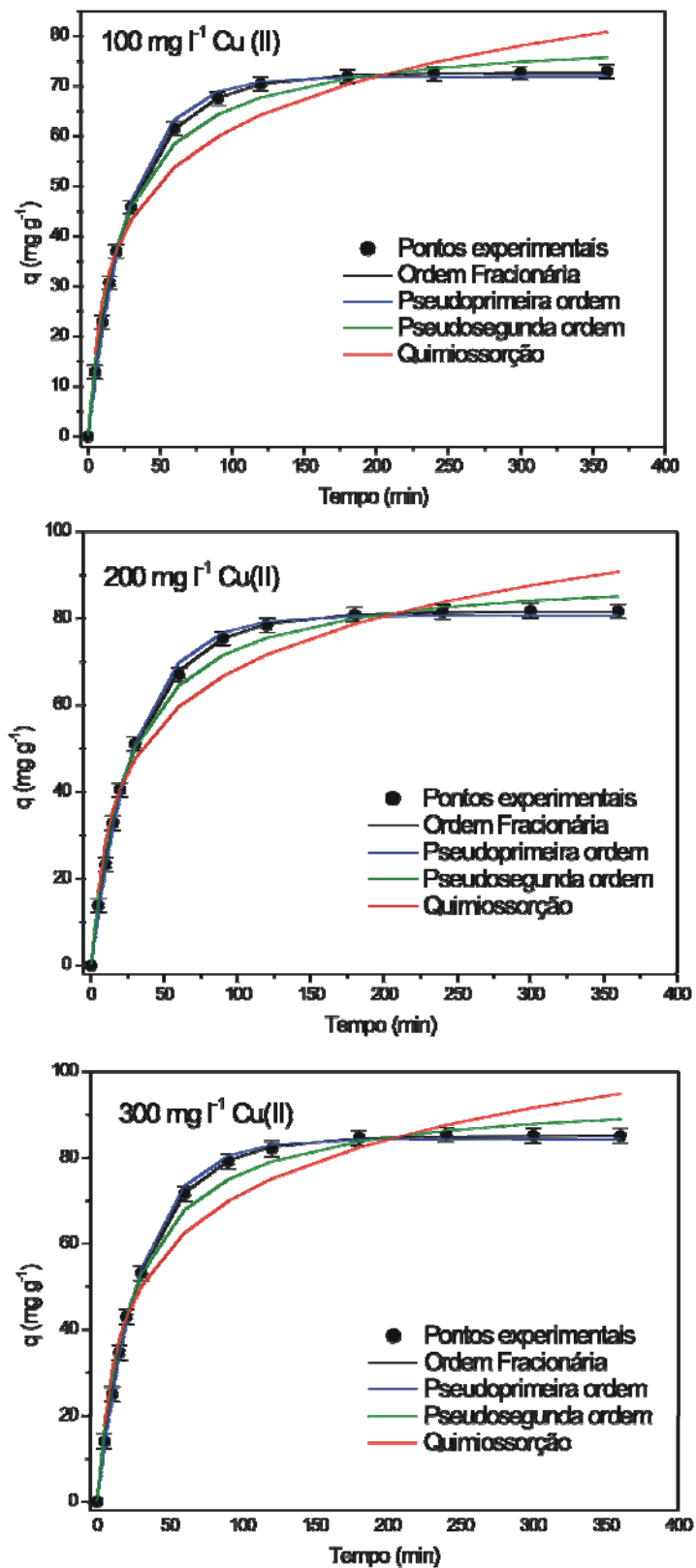


Figura 23. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Cu(II) em PNS, para três níveis de concentração,  $n=3$ , na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorbente de 5.0 g l<sup>-1</sup>.

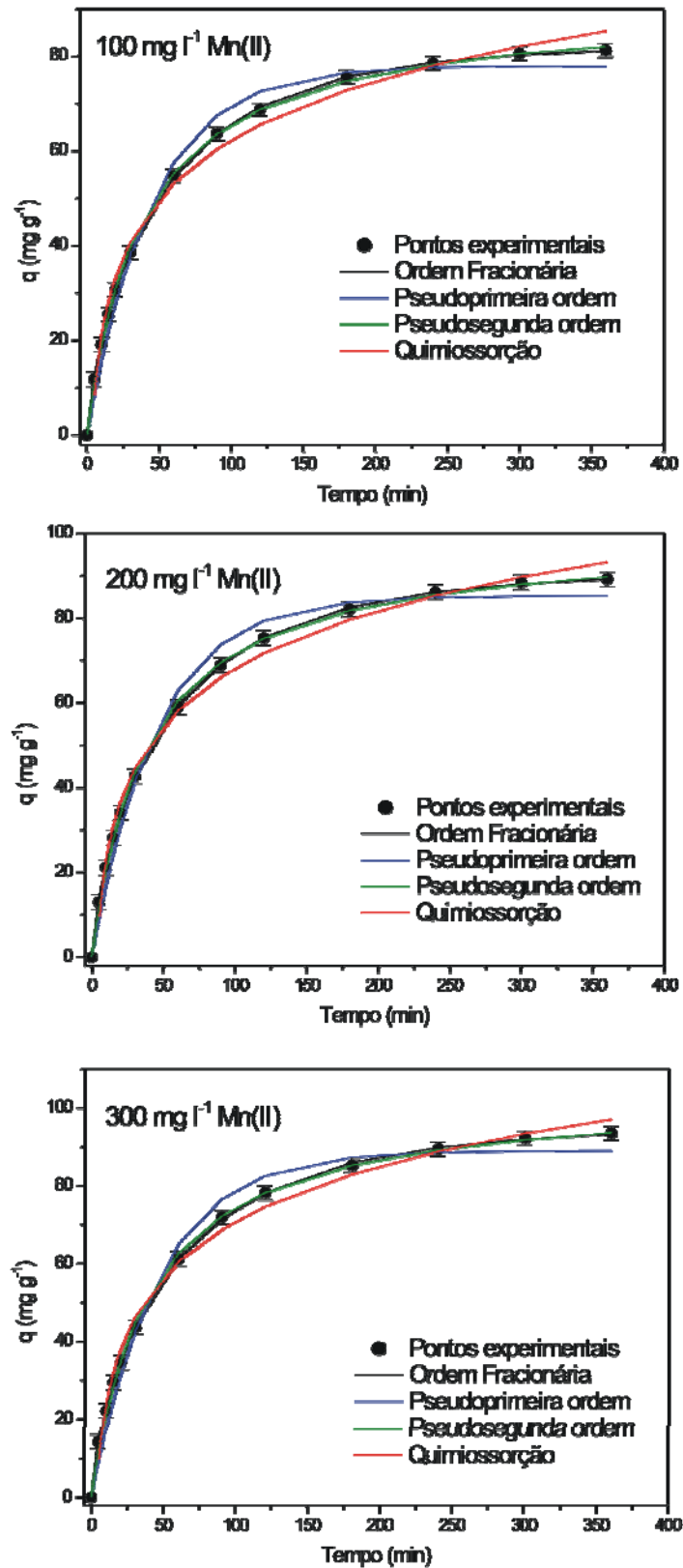


Figura 24. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Mn(II) em PNS para três níveis de concentração,  $n=3$ , na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 5.0 g l<sup>-1</sup>.

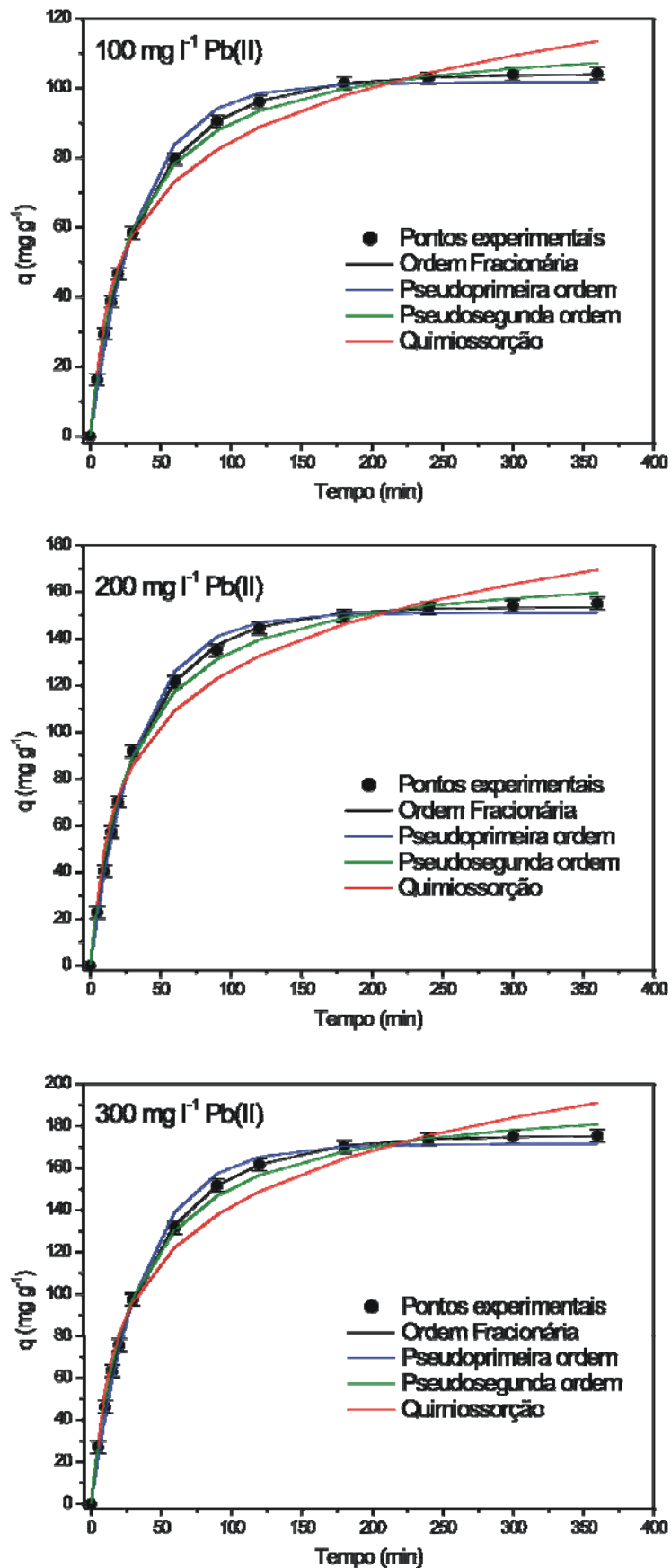


Figura 25. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Pb(II) em PNS para três níveis de concentração,  $n=3$ , na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 4,0 g l<sup>-1</sup>.

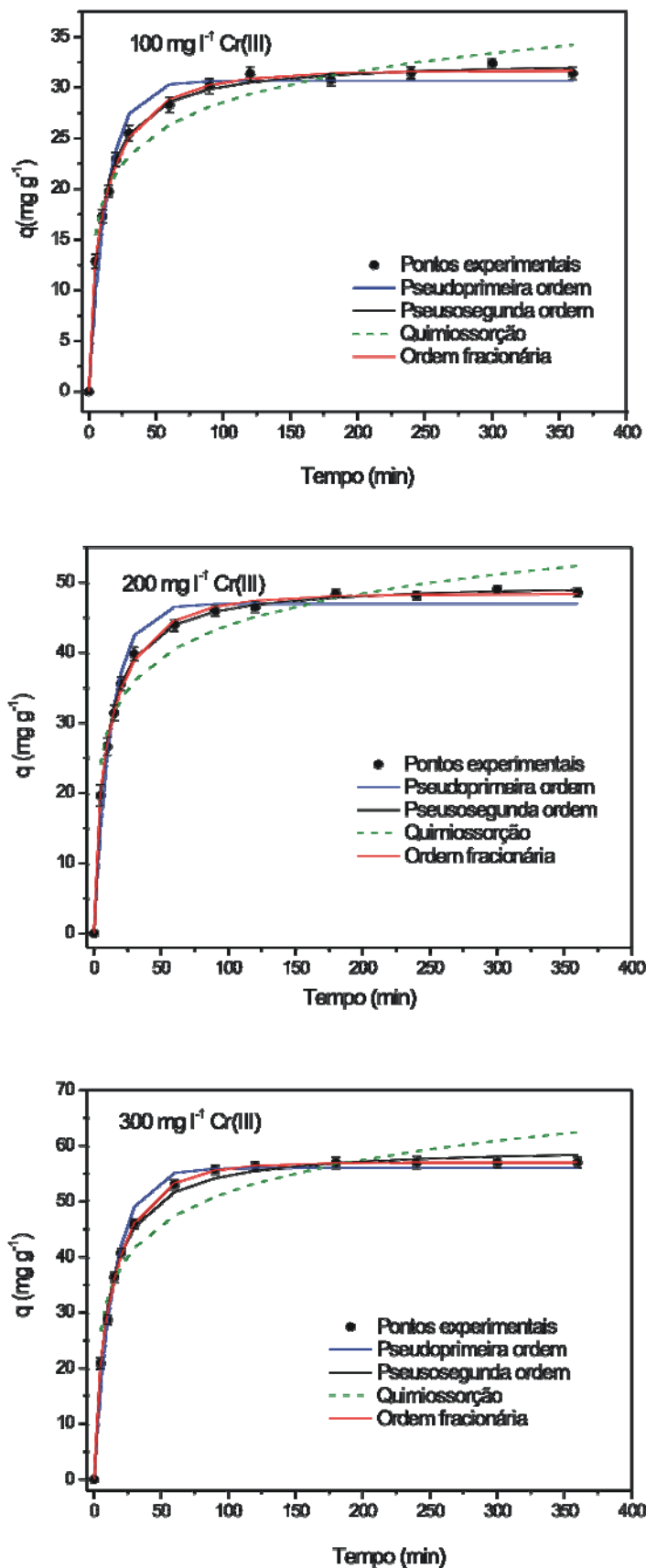


Figura 26. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Cr(III) em PNS para três níveis de concentração,  $n=3$ , na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 4,0 g l<sup>-1</sup>.

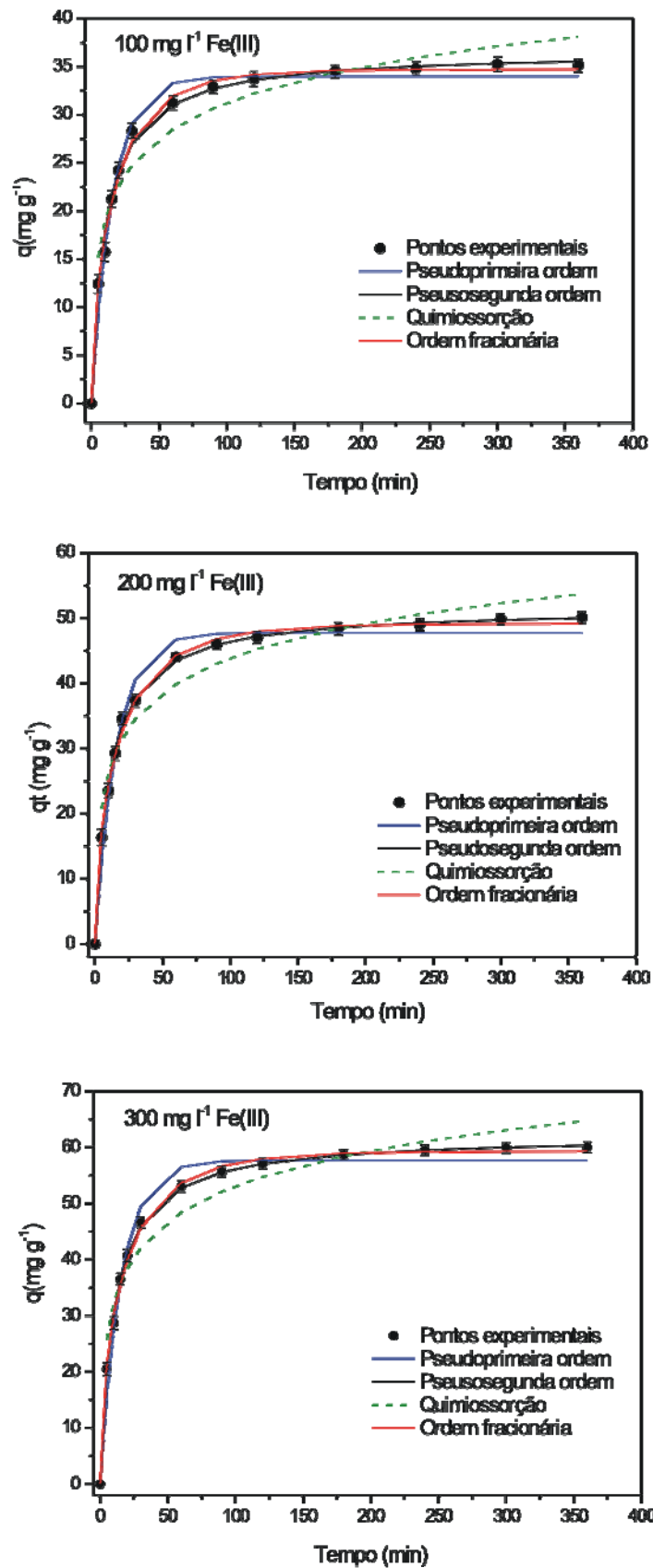


Figura 27. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Fe(III) em PNS para três níveis de concentração,  $n=3$ , na temperatura de 25 °C, pH 4 e dosagem de biossorvente de 4,0 g l<sup>-1</sup>.

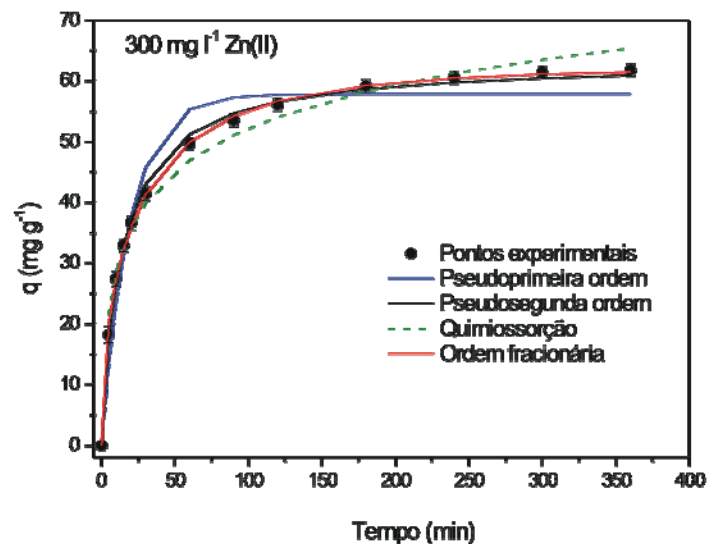
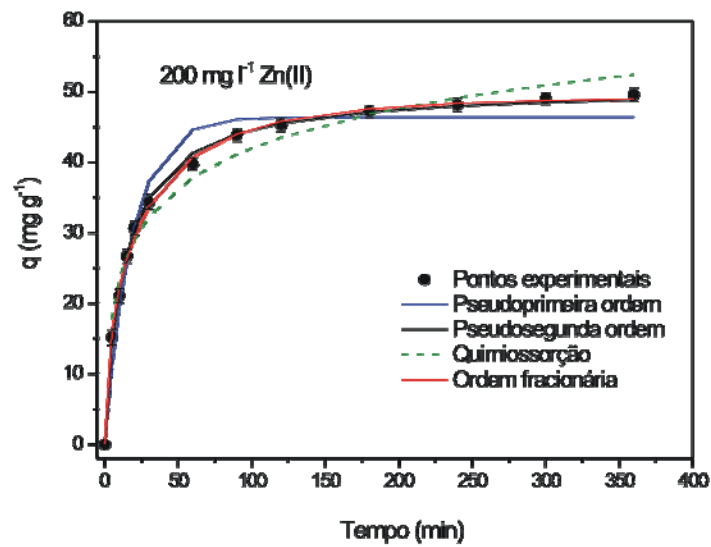
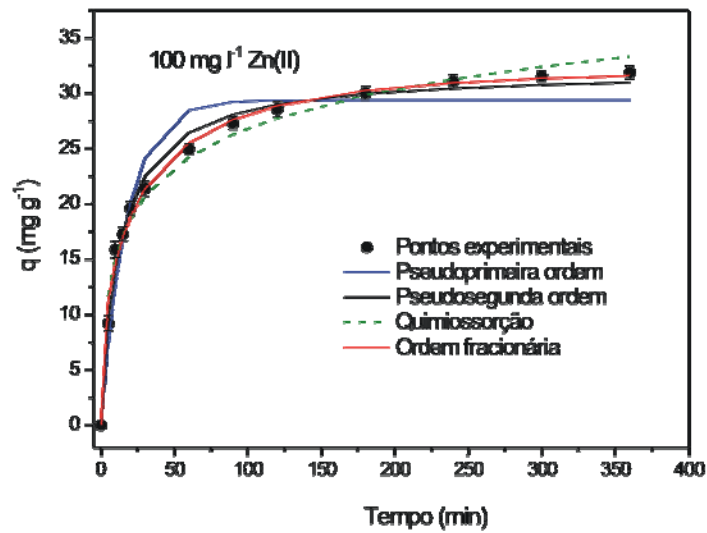


Figura 28. Curvas cinéticas para adsorção de íons de Mn(II) em PNS para três níveis de concentração,  $n=3$ , na temperatura de 25 °C, pH 5,5 e dosagem de biossorvente de 5,0 g l<sup>-1</sup>.

Utilizando os critérios de avaliação do nível de adaptação dos modelos cinéticos ao comportamento experimental expostos nas Tabelas V e VI, é possível afirmar que o modelo cinético de ordem fracionária de Avrami foi adequadamente ajustado para as adsorções dos seis íons metálicos adsorvidos em PNS, enquanto que o modelo de pseudosegunda ordem representou de forma satisfatória o comportamento da cinética de adsorção dos íons Cr(III), Fe(III) e Zn(II) no mesmo biossorvente. Na Tabela V é possível constatar que a utilização de um único parâmetro de análise pode comprometer a escolha do modelo cinético, exemplificando essa afirmação estão dispostos os parâmetros de análise  $F_{(erro)}$  e  $(R^2)$  do modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

Na análise dos parâmetros que medem o grau de ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem verifica-se que os valores de  $R^2$ : 0,9983, 0,9983 e 0,9989 para adsorções com soluções de 100, 200 e 300 mg l<sup>-1</sup> de Cu(II) são condizentes com uma boa modelagem, entretanto os valores da função erro  $F_{(erro)}$ : 3,83, 3,61 e 28,98% revelam um expressivo erro referente a adequação do modelo a adsorção que ocorreu com concentrações metálicas de 300 mg l<sup>-1</sup> de Cu(II), tornando esse modelo inadequado para descrever a cinética de adsorção desses íons no biossorvente PNS.

Através da análise dos parâmetros cinéticos apresentados nas Tabelas V e VI pode ser constatado que a constante de Avrami ( $k_{AV}$ ) é mais apropriada para descrever a cinética dos sistemas de adsorção quando comparada com a constante de pseudosegunda ordem ( $k_s$ ). Na verificação dos valores de  $F_{(erro)}$  para o modelo de Avrami é possível constatar que a elevação da concentração inicial da solução de íons metálicos de 100 a 300 mg l<sup>-1</sup> provoca apenas pequenas variações percentuais em torno de 10%, o que é positivo em termos da utilização dessa modelagem. Já para o modelo cinético de pseudosegunda ordem o aumento na concentração inicial da solução de íons de 100 a 300 mg l<sup>-1</sup> causa uma flutuação no valor do parâmetro  $k_s$  de até 120%, impossibilitando, dessa forma, a utilização desse modelo para comparar parâmetros cinéticos de adsorção entre sistemas diversos contendo diferentes íons metálicos e adsorventes.

A flutuação elevada do valor de  $k_s$  nas modelagens utilizando equações de pseudosegunda ordem ocorre devido à dependência da constante de taxa de adsorção desse modelo ( $k_s$ ) em relação à concentração inicial, comprovado por sua unidade (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Por outro lado, ocorrem flutuações bem menores nos valores da constante da taxa de adsorção do modelo de Avrami ( $k_{AV}$ ) pois o mesmo não depende da concentração inicial como demonstra sua própria unidade (min<sup>-1</sup>).



Na análise da Tabela V constata-se que os valores de  $q_e$  encontrados pelo modelo de ordem fracionária estão de acordo com o valores de  $(q)$  obtidos experimentalmente, sendo esse modelo então, uma excelente opção para descrever o comportamento cinético de adsorção de íons de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) em PNS. A avaliação dos dados da Tabela V mostra que a variação de  $k_{AV}$  é menor que 6,6% para os íons metálicos Cu(II), Mn(II) e Pb(II) utilizando-se três diferentes níveis de concentração. Por outro lado, a variação do percentual de  $k_s$  alcançou valores de 43,3% quando as concentrações iniciais dos adsorvatos aumentaram de 100,0 mg l<sup>-1</sup> para 300,0 mg l<sup>-1</sup>. Essa variação do valor do parâmetro  $k_s$  mostra que esse modelo não é adequado para se fazer comparações dos parâmetros cinéticos obtidos empregando-se diversos adsorventes e adsorvatos.

Os resultados apresentados nas Tabelas V e VI e nas Figuras 23 à 28 apontam para o modelo fracionário como o mais adequado para descrever o comportamento cinético de adsorção dos íons metálicos pesquisados. O mesmo não é possível afirmar em relação aos modelos: de pseudoprimeira ordem aplicados a Cu(II) e Pb(II) e pseudosegunda ordem utilizados em adsorções de Mn(II), Cr(III), Fe(III) e Zn(II) em PNS.

As Figuras 29 e 30 mostram a aplicação do modelo de difusão intrapartícula nos dados experimentais de cinéticas de adsorção de íons metálicos no biossorvente PNS. A divisão do perfil cinético em três regiões lineares mostra que adsorção é controlada pela resistência à transferência de massa, os parâmetros cinéticos desse modelo foram obtidos considerando a região intermediária (segundo estágio) do conjunto de três retas apresentadas.

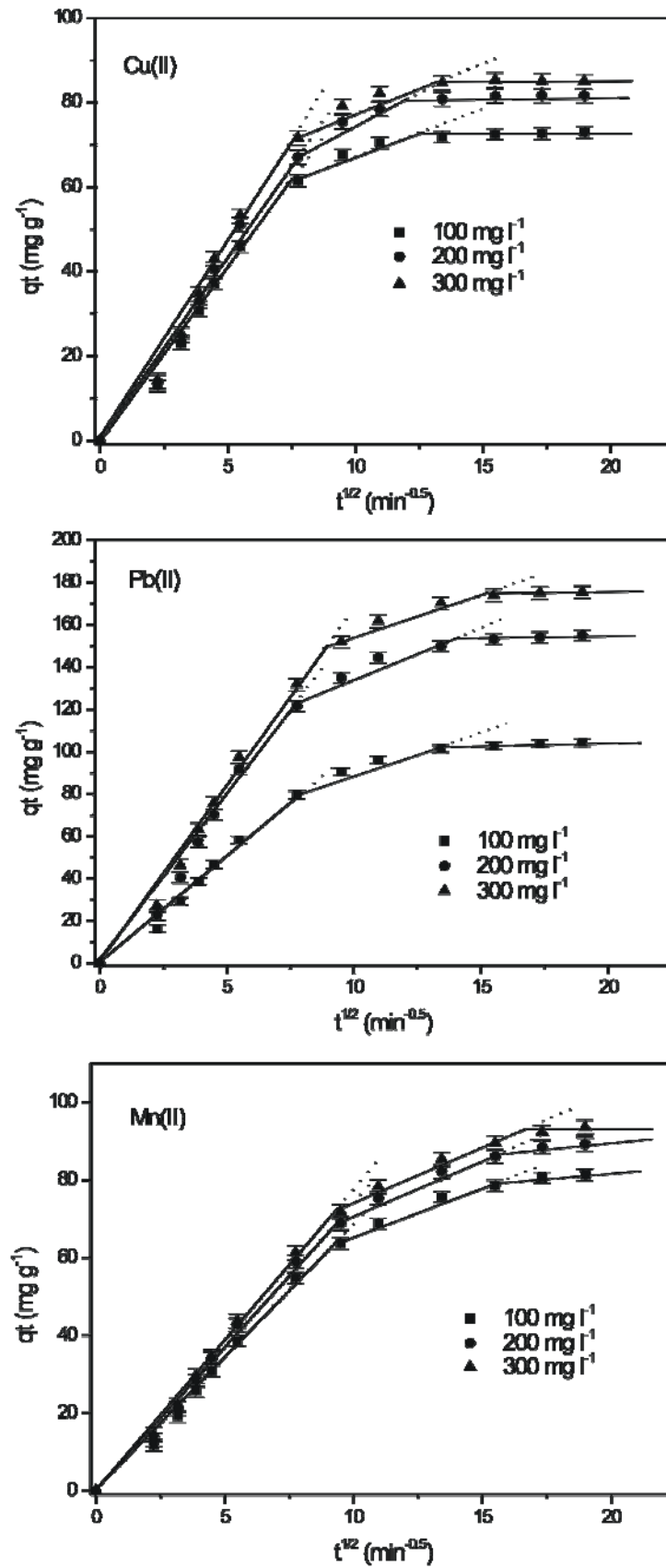


Figura 29. Modelo cinético de difusão intrapartícula aplicado a adsorção de íons metálicos de Cu(II), Pb(II) e Mn(II) no biosorvente PNS, em três níveis de concentração com  $n = 3$ .

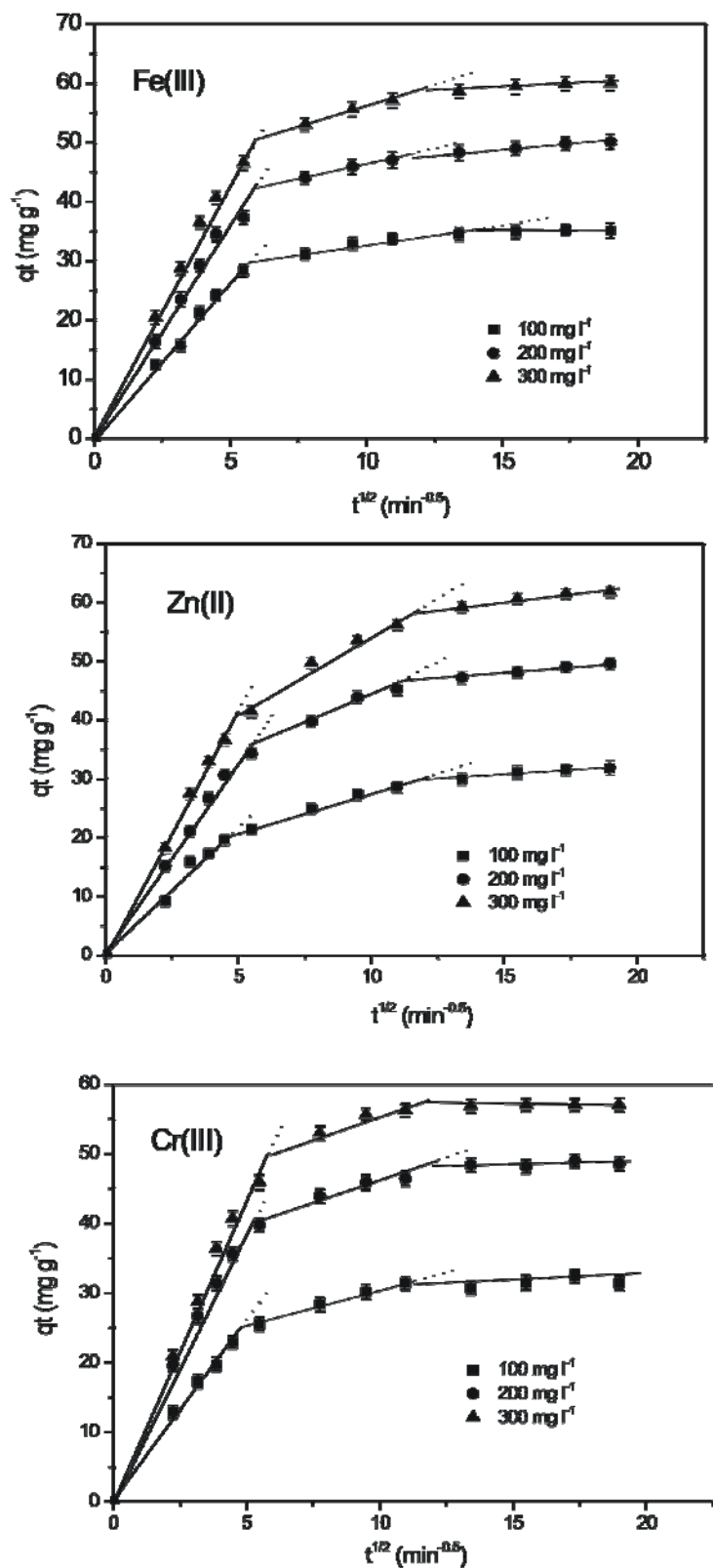


Figura 30. Modelo cinético de difusão intrapartícula aplicado a adsorção de íons metálicos de Fe(III), Zn(II) e Cr(III) no biosorvente PNS, em três níveis de concentração com  $n = 3$ .

Assim como no comportamento cinético da adsorção de íons de Cr(VI) em PW, o fato das curvas  $q_t$  apresentadas nas Figuras 29 e 30 passarem pela origem dos gráficos comprovam que a difusão intrapartícula controla o comportamento cinético de adsorção.

Assim, a partir dos gráficos apresentados nas Figuras 29 e 30 é possível obter a constante de difusão intrapartícula,  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ) para cada experimento cinético, essa constante é dada pela inclinação da reta intermediária  $q_t$  (quantidade removida do metal a qualquer tempo  $t$  versus a raiz quadrada do tempo).

## 5.5 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO

Experimentos de dessorção foram realizados tanto para verificar a possível reutilização dos bioissorventes, bem como para estudar a grandeza das interações ocorridas entre bioissorventes e adsorvatos ajudando a revelar possíveis mecanismos ocorridos na adsorção. Os experimentos de dessorção revelaram informações pertinentes que colaboraram para o entendimento do mecanismo de adsorção dos íons no bioissorvente. Íons metálicos de Cr(VI) não foram dessorvidos do PW mesmo depois de três horas de contato com soluções de HCl, NaOH e KCl, esse resultado descartou a hipótese de atração eletrostática entre as cargas positivas dos sítios ativos do PW e os ânions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ou  $\text{CrO}_4^-$ . Se a atração eletrostática fosse o fator determinante na adsorção seria possível regenerar o bioissorvente pelo aumento da força iônica do meio associado a modificação no pH da solução de dessorção. Esses resultados reforçam a aplicação do modelo cinético de quimiossorção de íons contendo Cr(VI) no bioissorvente PW.

Durante a utilização  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \text{ mol.l}^{-1}$  em pH 12,0 observou-se que a fase líquida apresentava coloração levemente amarelada após 10 minutos de contato caracterizando a presença de íons cromato na solução. A proposta de um mecanismo para a bioissorção de Cr(VI) no PW esta baseada nos resultados dos experimentos de cinética realizados neste trabalho. A adequação dos modelos de cinética de quimiossorção, pseudosegunda ordem e de três estágios de difusão intrapartícula propiciaram interpretações a respeito do comportamento de adsorção, gerando um mecanismo de adsorção<sup>63</sup>.

Assim, associando-se os dados obtidos neste trabalho com dados fornecidos pela literatura<sup>62,68,69</sup> sobre a adsorção de Cr(VI) em diferentes bioissorventes, é possível propor um mecanismo para bioissorção desse íon, no qual, o mesmo é reduzido a Cr(III) por grupos

fenólicos presentes na superfície do biossorvente PW e imediatamente quelado por compostos orgânicos oxidados, esse mecanismo está apresentado na Figura 31. A observação da presença de Cr(III) na solução do adsorvato, como já reportado em trabalhos prévios <sup>48,62</sup>, pode ser explicada pelas reações simultâneas: redução do dicromato a Cr(III) e oxidação de polifenóis a poliquinonas <sup>70</sup>.

O processo de biossorção foi favorecido em pH 2,0 devido esta etapa consumir os íons H<sup>+</sup> durante a oxidação dos polifenóis. No modelo proposto, as poliquinonas formadas na primeira etapa, produziram um complexo com o íon Cr<sup>3+</sup>. A quantidade de cromo adsorvida no PW somente é liberada na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,0 mol/l em pH 12,0 em meio básico, que oxida o Cr(III) a Cr(VI) <sup>63</sup>. Entretanto grandes quantidades de peróxido promoveram a destruição da fibra do material biossorvente <sup>48</sup>.

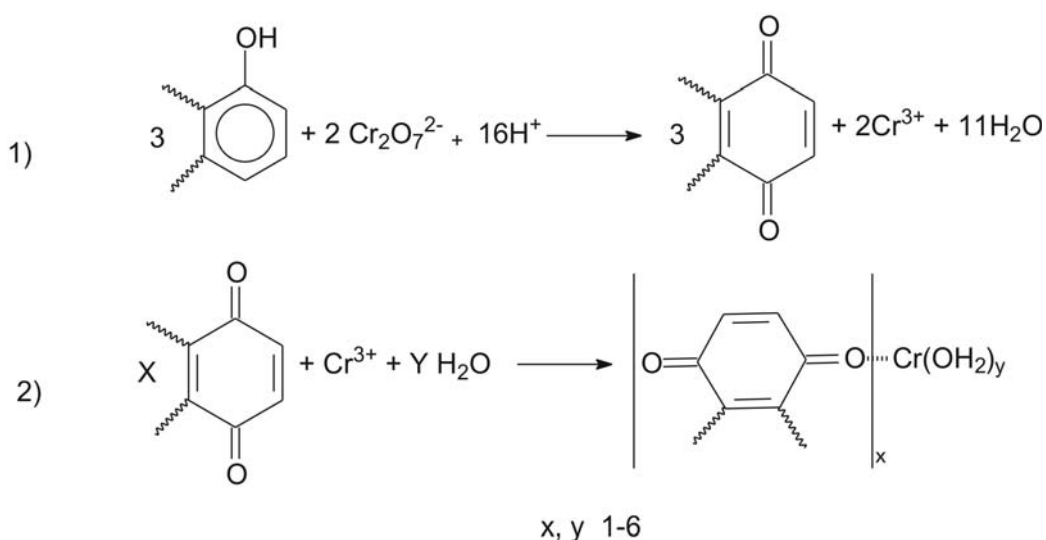


Figura 31. Esquema mostrando o possível mecanismo ocorrido durante a adsorção íons de Cr(VI) no biossorvente PW.

Nesse trabalho foi verificada a possibilidade de recuperação dos íons metálicos adsorvidos e reutilização dos biossorbentes empregados, essa dessorção ocorreu de forma eminente quando do contato do conjunto (biossorvente-adsorvato) com soluções ácidas.

Os resultados dos experimentos de dessorções podem ser visualizados nas Figuras 33 e 34. Essas dessorções podem ser atribuídas o mecanismo sugerido na Figura 32.

As três etapas que constituem o mecanismo apresentado na Figura 32 podem ser descritas da seguinte maneira:

1ª Etapa - Ocorre o ajuste da acidez do meio entre pH 5,0 e 6,0, desta forma ocorrendo a liberação de íons  $H^+$  do biossorvente PNS para a solução.

2ª Etapa - É o momento em que ocorre a passagem do íon metálico da solução para a superfície do biossorvente, local aonde ocorre o processo de adsorção.

3ª Etapa - Neste momento, devido a adição de  $HNO_3$  ou  $HCl$ , ocorre a regeneração do material que volta a ter seus sítios ativos interagindo com íons  $H^+$ . Esse excesso de íons  $H^+$  fornecidos por essas soluções ácidas proporciona a liberação dos íons metálicos para o meio da solução.

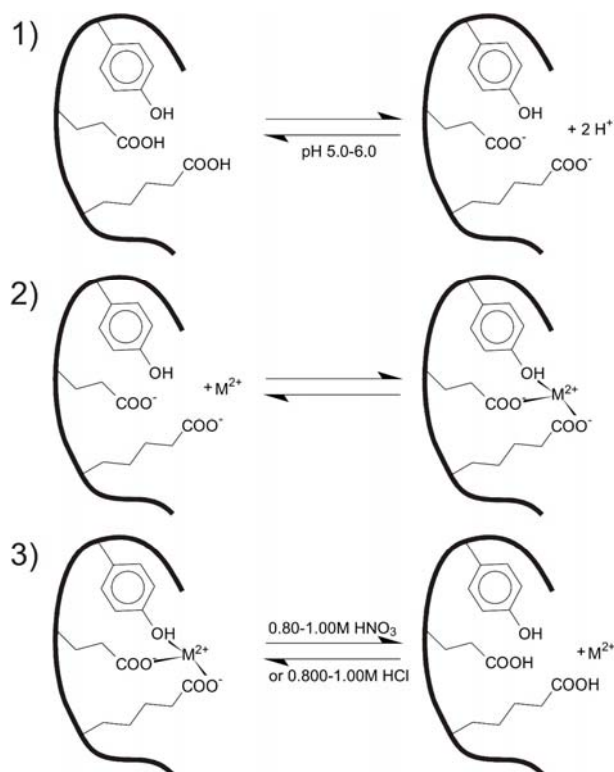


Figura 32: Possível mecanismo ocorrido na adsorção e dessorção de íons metálicos em PNS.

A observação das Figuras 33 e 34 mostra que não ocorreu o processo de dessorção de íons metálicos do biossorvente PNS quando do contato desse material com soluções de  $NaOH$ . Soluções aquosas de  $KCl$  promoveram dessorções de até 25% dos íons metálicos

adsorvidos, já maiores dessorções foram verificadas quando do contato do biossorvente com eluentes contendo HCl e HNO<sub>3</sub>, com essas soluções foram obtidos valores superiores a 95 %. Após a dessorção dos adsorvatos os biossorventes regenerados foram utilizados em novos processos de remoção de íons, alcançando de 75% a 80% da capacidade de adsorção original, isso corrobora para utilização do biossorvente PNS em sistemas de remediação de efluentes baseados na remoção de íons metálicos por processos de adsorção.

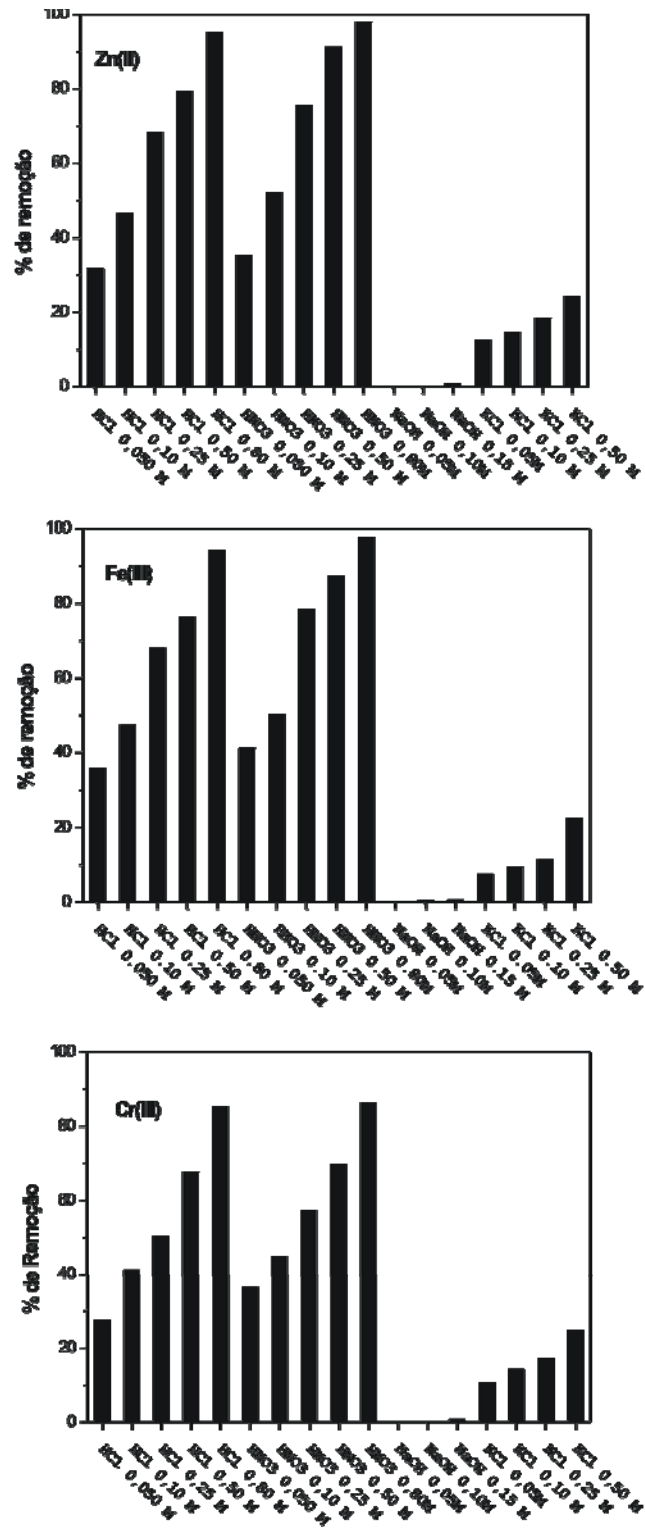


Figura 33. Percentual de dessorção de íons metálicos de Zn(II), Fe(III) e Cr(III) do biosorbente PNS após uma hora de contato sob agitação com diferentes soluções de eluentes.



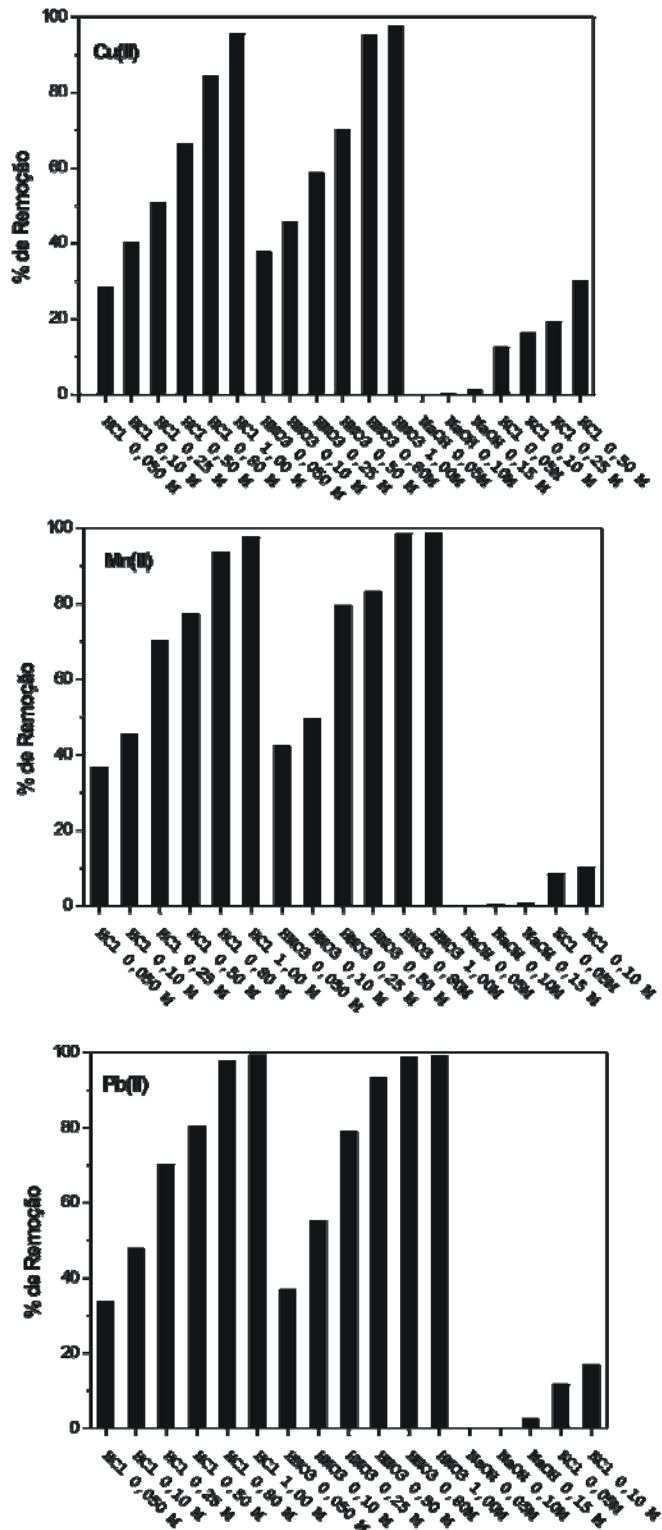


Figura 34. Percentual de dessorção de íons metálicos de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) do biossorvente PNS após uma hora de contato sob agitação com diferentes soluções de eluentes.

## 5.6 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO:

Neste trabalho, os experimentos de adsorção no equilíbrio foram realizados e testados nos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. (Ver Figuras de 35 a 37 e na Tabela VII).

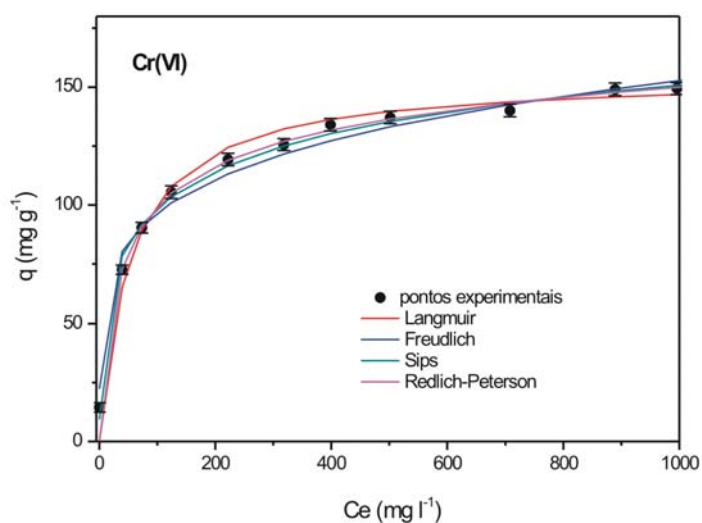


Figura 35. Isothermas de adsorção de íons de Cr(VI) no biossorvente PW, utilizando procedimento em batelada (n = 3) a 25 °C, dosagem de biossorvente de 5,0 g l<sup>-1</sup>, pH 2 e tempo de contato de 10 horas.

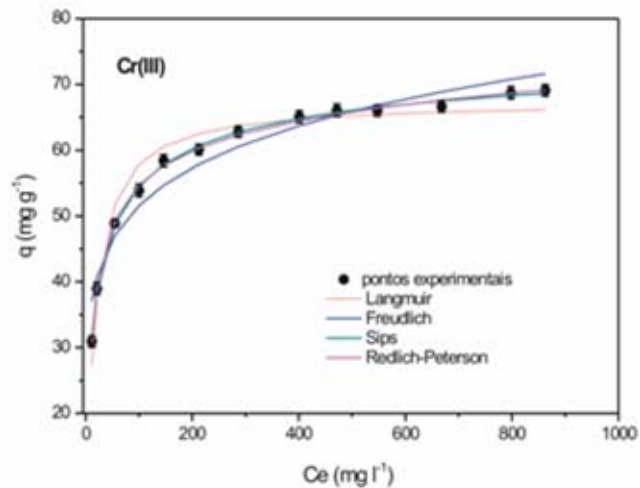
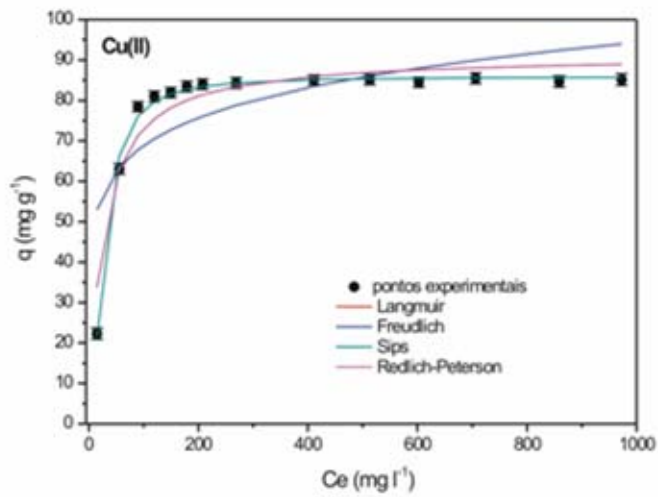
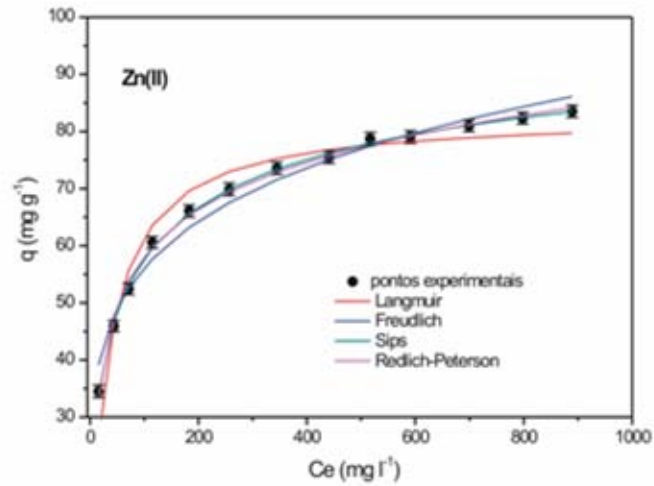


Figura 36. Modelos de isotermas de adsorção de Zn(II), Cu(II) e Cr(III) em PNS, utilizando procedimento em batelada ( $n = 3$ ) a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dosagem de biossorvente de  $5,0\text{ g l}^{-1}$ , pH 2 e tempo de contato de 10 horas, obs.: para adsorções de íons de Cu(II) a curva de Redlich-peterson se sobrepõe a curva de Langmuir.

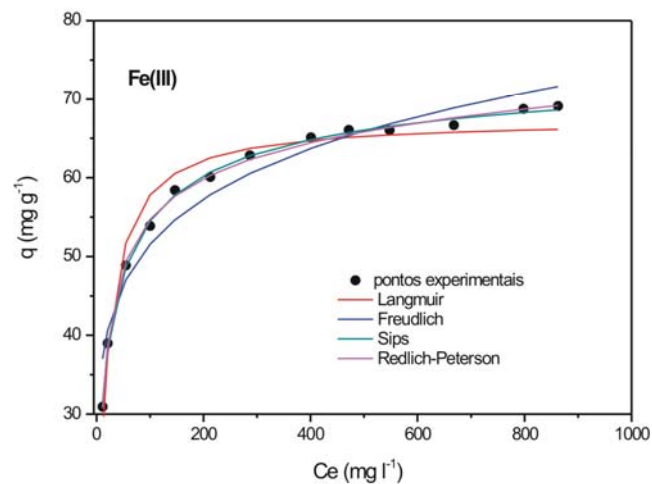
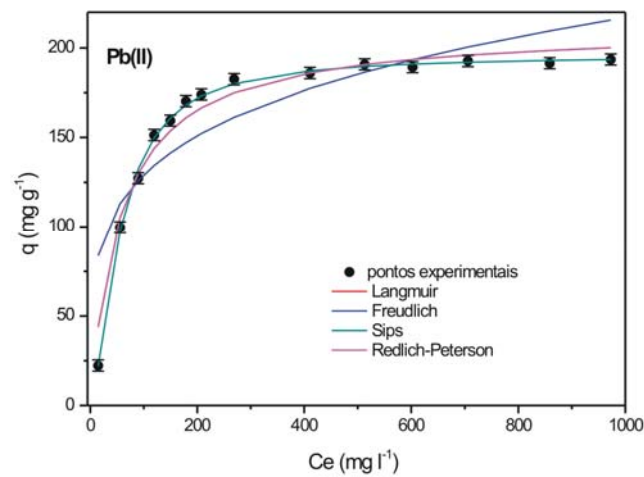
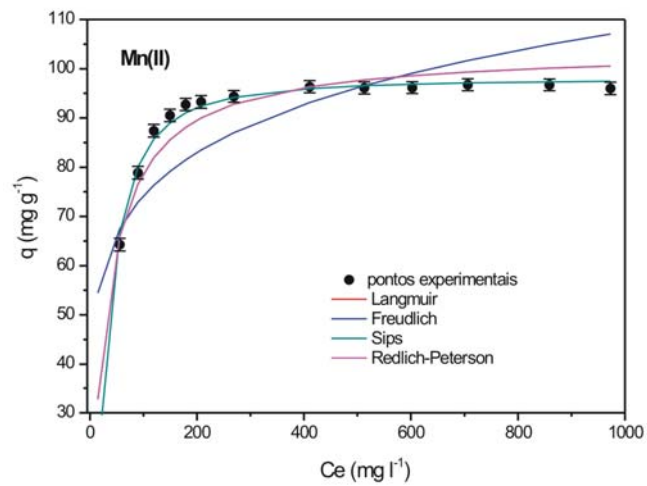


Figura 37. Modelos de isotermas de adsorção de Mn(II), Pb(III), Fe(III) em PNS, utilizando procedimento em batelada ( $n = 3$ ) a 25 °C, dosagem de biossorvente de 4,0 g l<sup>-1</sup>, pH 5,5 e tempo de contato de 120 minutos, obs.: para adsorções de íons de Mn(II) e Pb(II) a curva de Redlich-pertenson se sobrepõe a curva de Langmuir.

Tabela VII. Parâmetros de isotermas de adsorção para íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) em PNS e Cr(VI) em PW utilizando sistemas em batelada a 25 °C por 120 minutos, com dosagem de 4,0 g l<sup>-1</sup> de biossorvente para adsorção de Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) e 5 g l<sup>-1</sup> para Cu(II), Mn(II) e Cr(VI), condições de pH em 5,5 para íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III) e Zn(II), pH 4 para íons de Fe(III) e pH 2 para íons Cr(VI).

Modelos e parâmetros	Cu(II)	Mn(II)	Pb(II)	Cr(III)	Fe(III)	Zn(II)	Cr(VI)
<b>Langmuir</b>							
Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	91,2	103,8	211,7	77,5	67,4	82,8	154,7
K <sub>L</sub> (l mg <sup>-1</sup> )	0,0400	0,0313	0,0177	0,0263	0,0602	0,0288	0,01855
R <sup>2</sup>	0,9206	0,9532	0,9698	0,9704	0,9605	0,9468	0,9774
F <sub>(erro)</sub> (%)	14,93	13,46	26,96	10,3	5,03	8,17	27,68
<b>Freudlich</b>							
K <sub>F</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .(mg.l <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	36,6	35,3	45,6	17,3	25,5	22,8	38,67
n <sub>F</sub>	7,30	6,20	4,43	4,36	6,56	5,11	5,028
R <sup>2</sup>	0,5751	0,6598	0,7677	0,9617	0,9468	0,9774	0,9839
F <sub>(erro)</sub> (%)	39,00	40,87	76,92	12,2	6,74	4,76	15,71
<b>Sips</b>							
Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	85,9	98,0	195,9	93,0	76,6	108	240,0
K <sub>S</sub> ((mg l <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>S</sub></sup> )	0,00304	0,00416	0,00197	0,0774	0,171	0,117	0,1183
n <sub>S</sub>	0,573	0,644	0,6456	1,63	1,72	2,01	2,598
R <sup>2</sup>	0,9942	0,9960	0,9982	0,9987	0,9979	0,9986	0,9946
F <sub>(erro)</sub> (%)	2,14	2,40	1,53	1,18	1,07	1,03	10,02
<b>Redlich-Peterson</b>							
K <sub>RP</sub> (l.g <sup>-1</sup> )	3,65	3,25	3,76	4,05	7,03	6,31	5,419
a <sub>RP</sub> (mg.l <sup>-1</sup> ) <sup>-g</sup>	0,0400	0,0313	0,0177	0,118	0,169	0,181	0,07151
G	1,00	1,00	1,00	0,876	0,924	0,868	0,8971
R <sup>2</sup>	0,9206	0,9532	0,9698	0,9976	0,9979	0,9966	0,9886
F <sub>(erro)</sub> (%)	14,93	13,46	26,97	1,91	0,926	1,79	27,10

Os baixos valores de  $F_{(erro)}$  para isotermas de adsorção apresentadas na Tabela VI confirmam o modelo de isoterma de Sips como o melhor para descrever a adsorção de Cr(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II) e Pb(II) em PNS e Cr(VI) em PW. A Figura 37 mostra a semelhança entre o modelo de Redlich-Peterson e os dados experimentais de adsorção de íons de Fe(III) em PNS, sendo esse modelo o que melhor descreve o comportamento de adsorção deste íon no biossorvente. Os altos valores de  $F_{(erro)}$  associados a baixos valores de  $R_2$  para isotermas de Langmuir e Freundlich mostram que as mesmas são impróprias para representação do comportamento de biossorção dos íons metálicos nos biossorventes empregados nesse trabalho. Na Tabela VIII estão descritos os resultados encontrados da capacidade de adsorção dos sistemas formados por cada metal e biossorvente pesquisado nesse trabalho. Também são encontradas nesta tabela as melhores condições experimentais de cada sistema de adsorção formado.

Tabela VIII. Resultados de capacidade de adsorção dos sistemas (adsorvente e adsorvato) formados bem como alguns dos parâmetros experimentais utilizados.

ION METÁLICO	Biossorvente	Capacidade adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Melhor pH de adsorção	Tempo de agitação (min)
Cr(VI)	PW	240	2	600
Cu(II)	PNS	85,9	5-6	120
Mn(II)	PNS	98	5-6	240
Pb(II)	PNS	195,9	5-6	180
Cr(III)	PNS	93,01	5,5	120
Fe(III)	PNS	76,59	4	120
Zn(II)	PNS	107,9	5,5	120

## 5.7 COMPARAÇÃO DE DIFERENTES ADSORVENTES

As Tabelas IX, X e XI permite a comparação entre a capacidade de adsorção de diversos adsorventes empregados para remoção de íons de Cr(III), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II) e Cr(VI) de soluções aquosas.

Tabela IX. Comparação entre capacidade máxima de adsorção de íons de Cr(III), Fe(III) e Zn(II) em diferentes biossorventes.

Adsorvente	Cr(III)	Fe(III)	Zn(II)	Ref
10-Amina-4-azodecilsilica gel	-	55,2	-	16
7-Amina-4-azoeptilsilica gel	-	39,7	-	53
Aniline ancorada em silica gel	16,0	-	-	67
Casca de maracujá amarelo	85,1	-	-	58
Polpa de papel tratada	-	-	26,3	71
Caulinita	3,44	-	-	72
Algas verdes mortas	10,6	-	-	73
Carvão ativado de alga.	112	-	-	74
Biomassa do fungo <i>Aspergillus niger</i>	11,6	-	-	74
Alga verde marinhas <i>Spirogyra spp</i>	30,2	-	-	75
Lignito	-	11,9	-	76
Pirocatecol imobilizado em celulose	-	6,10	-	77
Clinoptilolite natural	-	98,0	-	78
Clinoptilolite pré-tratada	-	104	-	78
Clinoptilolite de Thrace	-	-	71,3	79
<i>Penicillium italicum</i> – carregada em sépala	-	12,5	-	80
Argila natural	-	-	80,7	81
Carvão de casca de coco tratado com ácido	-	-	60,4	82
Quitosana incorporada em carvão de casca de coco.	-	-	50,9	82
Quitosana incorporada em casca de coco tratada com ácido.	-	-	45,1	82
Silica-gel mesoporosa modificada quimicamente	-	-	34,7	83
Casca de laranja	-	-	79,1	84
Cianobactéria <i>Aphanothece halophytica</i>	-	-	133	85
Casca de nozes	93,0	76,6	108	Nesse trabalho

Tabela X. Comparação entre capacidade máxima de adsorção de íons de Cu(II), Mn(II) e Pb(II) em diferentes biossorventes.

Adsorvente	Capacidade de adsorção/ mg g <sup>-1</sup>			Ref
	Cu(II)	Mn(II)	Pb(II)	
4-azofenilpropilsílica	11,18	-	-	67
4-fenilenodiaminopropilsílica xerogel	33,0	-	-	54
7-amina-4-azoeptilsílica	29,93	-	36,53	56
7-amine-4-azaeptilsilica (sílica modificada)	34,53	-	52,71	56
Casca de pinhão	32,2	-	-	49
Casca de Ponkan	83,25	-	-	59
Casca de maracujá amarelo	-	-	151,6	58
Lignito	-	25,84	-	76
Clinoptilolite – óxido de Fe	-	27,12	-	86
Bactéria <i>Arthrobacter sp.</i>	148	406	130	87
Sepabeads SP70 resin	-	4,2	2,3	80
Resina Diaion SP-850	5,72	6,04	4,14	88
Vermiculita	-	31,53	-	89
Nódulos de resíduos de manganês lixiviado	25,40	-	97,10	90
Carvão ativado granulado	-	2,54	-	91
Carvão vegetal	-	-	19,89	92
Carvão ativado	-	-	31,08	92
Carvão ativado	38,13	-	121,0	93
Casca de noz pecã	85,9	98,0	195,9	Nesse trabalho



Tabela XI. Comparação entre capacidade máxima de adsorção de íons de Cr(VI) em diferentes bioissorventes.

Adsorvente	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Ref
Anilina-formaldeído condensado carregado em sílica-gel	65,0	5
Gram negative- <i>Pseudomonas sp.</i> (bacterium)	95	94
Gram positive- <i>Staphylococcus xylosus</i> (bacterium)	143	94
<i>Aspergillus niger</i> (fungo)	15,2	74
<i>Lyngbya putealis</i> HH-15 (alga)	113,6	95
Cianobactérias imobilizadas	7,72	96
Resíduos de casca de caranguejo	22,9	97
Casca de nóz	2,28	98
Casca de amenduas	22,05	98
Casca de amendoim	5,88	98
Semente de tamarindo	98,04	98
<i>Lentinus sajor-caju</i> (fungo)	31,9	99
Pinus Silvestre (biomassa de pinha)	201,81	100
<i>Ocimum basilicum</i> (semente mucilaginoso)	205,0	101
Carvão marron da Turquia	35,35	102
Polpa de beterraba carbonizada	38,17	103
Imidazol ancorado em sílica	113,0	104
Bagaço de azeitona	18,69	105
Bauxita calcinada	2,021	106
Serragem tratada	3,6	107
Fungo ( <i>Mucor hiemalis</i> )	53,5	108
<i>Auracaria angustifolia</i> (casca de pinhão)	240,0	Nesse trabalho

A observação das tabelas IX, X e XI mostra que os bioissorvente PNS e PW apresentam alta capacidade de adsorção quando comparados com os outros adsorventes, a partir da análise dessas tabelas conclui-se que:

- Para íons de Fe(III) o bioissorvente PNS possui a terceira maior capacidade de adsorção;
- Para íons de Cr(III) o bioissorvente PNS possui a segunda maior capacidade de adsorção;
- Para íons de Cu(II) o bioissorvente PNS possui a segunda maior capacidade de adsorção;

- Para íons de Zn(II) o bioissorvente PNS possui a segunda maior capacidade de adsorção;
- Para íons de Mn(II) o bioissorvente PNS possui a segunda maior capacidade de adsorção;
- Para íons de Pb(II) o bioissorvente PNS possui a maior capacidade de adsorção;
- Para íons de Cr(VI) o bioissorvente PW possui a maior capacidade de adsorção;

Como pode ser observado tanto o bioissorvente PW como o bioissorvente PNS estão entre os adsorventes pesquisados que mais removem os íons metálicos em meio aquosos. Para íons de Cr(VI) e Pb(II) os bioissorventes PW e PNS apresentaram os maiores valores de remoção de íons, chegando a  $240,0 \text{ mg g}^{-1}$  e  $195,9 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

## 6 CONCLUSÕES

A casca de pinhão, sem nenhum tratamento químico, é uma excelente alternativa para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. O bioissorvente apresentou alta capacidade de bioissorção de íons de Cr(VI) ( $240,0 \text{ mg g}^{-1}$ ). Nesse sentido, esse material pode ser utilizado em larga escala em processos de tratamento de efluentes que utilizem o princípio da adsorção como ferramenta de remediação. A excelente performance da casca de pinhão na adsorção de Cr(VI) teve como parâmetros mais relevantes o pH em 2 e tempo de contato de agitação em 10 horas. Baseando-se no comportamento de dessorção e nas cinéticas de quimioissorção de Elovich e difussional de intrapartícula esta pesquisa sustenta que na adsorção de Cr(VI) ocorre, primeiramente, a redução do mesmo a Cr(III) promovido pela presença de grupos orgânicos na superfície do bioissorvente PW. Essa redução é, supostamente, seguida da quelatação dos íons Cr(III) por compostos orgânicos oxidados. Outra consequência positiva da utilização da casca de pinhão como bioissorvente é a própria preservação da árvore que fornece essa semente, (*Araucaria angustifolia*) que esta ameaçada de extinção.

A casca de noz pecã se mostrou também, outro excelente adsorvente para a remoção de íons de Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III) e Zn(II) presentes em soluções aquosas, apresentando capacidades de adsorção de  $85,9$ ,  $98$ ,  $195,9$ ,  $93,01$ ,  $76,59$  e  $107,9 \text{ mg g}^{-1}$  do bioissorvente, respectivamente. O bioissorvente de casca de noz foi caracterizado por espectroscopia de FTIR indicando que a presença de grupos: fenólicos, hidroxilas e ácidos carboxílicos. Esses dados foram confirmados por titulações convencionais onde a quantidade de grupos fenólicos e ácidos carboxílicos foram mensurados em  $1,11$  e  $1,04 \text{ mmol g}^{-1}$ , respectivamente.

A curva de distribuição de tamanhos de poros para o PNS indicou que esse bioissorvente possui uma estrutura contendo micro e mesoporos. A adsorção de íons metálicos no bioissorvente PNS reproduziu o comportamento do ocorrido no PW, dependendo tanto do pH, como do tempo de agitação (com valores variando entre 120 e 180 minutos). Indicativos baseados nos modelos: cinético fracionário, modelo de difusão intrapartícula e experimentos de dessorção apontam para um mecanismo de adsorção onde ocorre interação dos íons metálicos com grupos fenólicos e grupos carboxílicos presentes no PNS (na faixa de pH entre 4,0 e 6,0).

Aproximadamente de 95-99% dos íons metálicos adsorvidos no bioissorvente PNS foram recuperados com a adição de ácido nítrico ou clorídrico utilizando-se concentrações

entre 0,80 e 1 mol l<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos nas adsorções dos íons Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) em PNS e Cr(VI) em PW foram excelentes, de uma forma geral, estimulando a utilização desses biossorventes em processos industriais de remediação de efluentes que contenham os metais tóxicos pesquisados nesse trabalho, desta forma, colaborando para a preservação do meio ambiente e por consequência, para a manutenção da vida humana em nosso planeta.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Oga, S.; *Fundamentos de toxicologia*; Atheneu Editora: São Paulo, **2003**.
2. Passos, C. G.; *Síntese, caracterização e propriedades dos adsorventes de sílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil*, **2007**, Instituto de Química, UFRGS, Dissertação de Mestrado.
3. M.H Yu; *Environmental Toxicology - Biological and Health Effects of Pollutants*, 2nd edition; CRC Press: Boca Raton, **2005**.
4. *Toxicological profile for Chromium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, **2000**.
5. Kumar, P.A.; Ray, M.; Chakraborty S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 24, 143.
6. RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008, Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69.
7. Chen, S.S.; Cheng, C.Y.; Li, C.W.; Chai, P.H.; Chang, Y.M.; *J. Hazard. Material* **2007**, 142, 362.
8. *Interaction Profile for Lead, Manganese, Zinc and Copper*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, May **2004**.
9. Wase, D. A. John / Forster, Christopher; *Biosorbents for metal ions*, *CRC press*.
10. Ahmed, M.T.; Taha, S.; Chaabane, T.; Akretche, D.; R. Maachi, G.; *Desalination* **2006**, 200, 419.
11. González-Muñoz, M.J.; Rodríguez, M.A.; Luque, S.; Álvarez, J.R.; *Desalination* **2006**, 200, 742.
12. Pehlivan, E.; Altun, T.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 140, 299.

13. Cavaco, S.A.; Fernandes, S.; Quina, M.M.; Ferreira, L.M.; *J. Hazard. Material* **2007**, 144, 634.
14. Kumar, G.P.; Kumar, R.A.; Chakraborty, S.; Ray, M.; *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, 47-56.
15. Arenas, L.T.; Lima, E.C.; Santos, A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Colloids Surf. A* **2007**, 297, 240.
16. Santhy, K.; Selvapathy, P.; *Sep. Sci. Technol.* **2004**, 39, 3331.
17. Babel, S.; Kurniawan, T.A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, 97, 219.
18. Demirbas A.; A review, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 157, 220.
19. Gadd G.F.; *J. Chem Technol Biotechnol* **2009**, 84, 13.
20. Kurniawan, T.A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W.H.; Babel, S; *Sci. Total Environ.* **2006**, 366, 409.
21. Brooks, Robert R.; *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*, Cab International, New York, USA, **1998**.
22. Veglio, F.; Beolchini, F.; *Hydrometallurgy* **1997**, 44, 301.
23. Zouboulis, A. I.; Matis, K.A.; Lazaridis, N. K.; *Sep. Sci. Technol.* **2001**, 36, 349.
24. Parvathi, K.; Nagendran, R.; *Sep. Sci. Technol.*, **2007**, 42, 625.
25. Ghimire, K.N.; Inoue, K.; Ohto, K.; Hayashida T.; *Sep. Sci. Technol.*, **2007**, 42, 2003.
26. Machado, R.M.; Correia, M.J.N.; Carvalho, J.M.R; *Sep. Sci. Technol.*, **2003**, 28, 2237.
27. Orhan, Y.; Buyukgungor, H.; *Water Sci. Technol.* **1993**, 28, 247.
28. Gurgel, L.V.A.; Freitas, R.P.; Gil, L.F.; *Carbohydrate Polymers* **2008**, 74, 922.
29. Demirbas, E.; *Adsorp. Sci. Technol* **2003**, 21, 951.
30. Johnson, P.D.; Watson, M.A.; Brown, J.; *Waste Manage* **2002**, 22, 471.
31. Hawrhorne-Costa E.T.; Hechenleitner, W.A.A.; Gomez-Pineda E.A.; *Sep. Sci. Technol.* **1995**, 30, 2593.

32. Low, K.S.; Lee C.K.; *Biores. Technol.* **1999**, 68, 205.
33. Annadurai, G.; Juang, R.S.; Lee, D.L.; *Water Sci. Technol* **2002**, 47, 185.
34. Reddad, Z. C.; Gerente, Y.; Andres, M.C.; Ralet, J.F.; Thibault, P.L.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, 49, 23.
35. Demirbas A.; *Energy Sour* **2005**, 27, 1449.
36. Demirbas A.; *Energy Sour* **2007**, Part A 29,117.
37. Dakiky, M.; Khamis, M.; Manassra, A.; Mer'eb, M.; *Adv. Environ. Res.* **2002**, 6, 533.
38. Largegren, S.; *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar* **1898**, 241, 1.
39. Perez-Marin A.B.; Meseguer-Zapata, V.; Ortuño J.F.; Aguilar, M.; Sáes, J.; Lloréns, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 139, 122.
40. Lopes, E.C.N., Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R.; *J. Colloid Interface Sci*, **2003**, 263, 542.
41. Cestari A.R.; Vieira, E.F.S.; Lopes, E.C.N.; Silva, R.G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 272, 271.
42. Weber-Jr., W.J.; Morris, J.C.; *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* **1963**, 89 31.
43. Guo B.; Hong L.; Jiang, H.X.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 5559.
44. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
45. Freundlich, H.M.F.; *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* **1906**, 57, 385.
46. Sips, R.; *J. Chem. Phys.* **1906**, 16, 490.
47. Redlich, O.; Peterson, D.L.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63 1024.
48. Divinut, <http://www.divinut.com.br/nogueira.htm> homepage acessada em janeiro de 2009.
49. Prado G.S. A.; Souza, S. M.; Silva, W.T.L.; Resende, M.O.; *Química Nova* **1999**, 22 (6), 894.

50. Villarreal-Lozoya, J.E.; Lombardini, L.; Cisneros-Zevallos, L.; *Food Chem.* **2007**, 102, 1241.
51. Lima, E.C.; Royer, B.; Brasil, J.L.; Vaghetti, J.C.P.; Simon, N.M.; dos Santos-Junior, A.A.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Benvenuti, E.V.; da Silva E.A.; *J.Hazard. Mater.* **2007**, 140, 211.
52. Brasil, J.L.; Vaghetti, J.C.P.; Lima, E.C.; Royer, B.; dos Santos-Junior, A.A.; Simon, N.M.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 548.
53. Passos, C.G.; Ribaski, F.; Simon, N.M.; Ribaski, F.; Simon, N.M.; dos Santos-Junior A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Lima, E.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 302, 396.
54. Vaghetti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L.S.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2003**, 18, 376.
55. Arenas, L.T.; Vaghetti, J.C.P.; Moro, C.C.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Mater. Lett.* **2004**, 58, 895.
56. Passos, C.G.; Lima, E.C.; Arenas, L.T.; dos Santos-Junior, E.C.; Vaghetti, J.C.P.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Colloids Surf.* **2008**, A 316, 297.
57. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; *Introduction to spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> edition, Saunders Golden Sunburst Series: *New York*, **1996**.
58. Jacques, R.A.; Lima, E.C.; Dias, S.L.P.; Mazzocato, A.C.; Pavan, F.A.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 57, 193.
59. Pavan, F.A.; Lima, I.S.; Lima, E.C.; Airoidi, C.; Gushikem, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 527.
60. Lima, E.C.; Royer, B.; Vaghetti, J.C.P.; Simon, N.M.; da Cunha, B.M.; Pavan, F.A.; Benvenuti, E.V.; Veses, R.C. Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 155, 536.
61. Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J.; Bruckentein, S.; *Quantitative Chemical Analysis*, 4<sup>th</sup> edition, The Macmillan Company: London, **1969**.



62. Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, V. K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 1027.
63. Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*. Editora Mestre Jou: São Paulo-SP, **1981**.
64. Kumar, K.V.; Porkodi, K.; *J. Hazard. Mater* **2007**, 146, 214.
65. Kumar, K. V.; *Dyes Pig* **2007**, 74, 595.
66. Kumar, K.V.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 564.
67. Jacques, R.A.; Bernardi, R.; Caovila, M.; Lima, E.C; Pavan, F.A.; Vaghetti, J.C.P.; Airoidi, C.; *Sep. Sci. Technol* **2007**, 42, 591.
68. Park, D.; Yun, Y.S.; Park J.M.; *Process Biochem* **2005**, 40, 2559.
69. Park, D.; Park, J.M.; Yun, Y.S.; *J. Hazard. Mater* **2006**, 37, 1254.
70. Roberts, J.D. M.C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, W.A. Benjamin: London, **1977**.
71. Chakravarty, S.; Bhattacharjee, S.; Gupta, K.K.; Singh, M.; Chaturvedi, H.T.; Maity, S.; *Bioresour. Technol* **2007**, 98, 3136.
72. Turan, P.; Doğan, M.; Alkan, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 148, 56.
73. El-Sikaily, A.; El-Nemr, A.; Khaled, A.; Abdelwehab, O.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 148, 216.
74. Mungasavalli, D.P.; Viraraghavan, T.; Jin, Y.C.; *Colloids Sur. A*, **2007**, 301, 214.
75. Bishnoi, N.R.; Kumar, R.; Kumar, S.; Rani, S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 145, 142.
76. Mohan, D.; Chander, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 299, 76.
77. Gurnani, V.; Singh, A.; Venkataramani, B.; *Talanta* **2003**, 61, 889.
78. Öztaş, N.A.; Karabakan, A.; Topal, Ö.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008** in press  
doi:10.1016/j.micromeso.2007.07.030.
79. Dimirkou, A.; *Water Res.* **2007**, 41: 2763.
80. Soylak, M.; Tuzen, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 138, 195.
81. Veli, S.; Alyüz, B.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 226.

82. Amuda, O.S.; Giwa, A.A.; Bello, I.A.; *Biochem. Eng. J.* **2007**, 36, 174.
83. Sales, J.A.A.; Petrucelli, G.C.; Oliveira, F.J.V.E.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 315, 426.
84. Li, X.; Tang, Y.; Cao, X.; Lu, D.; Luo, F.; Shao, W.; *Colloids Surfaces A* **2008**, 317, 512.
85. Incharoensakdi, A.; Kitjahnarn, P.; *Curr. Microbiol.* **2002**, 45, 261.
86. Doula, K.; *Wat. Res.* **2006**, 40, 3167.
87. Veglio F.; Beolchini, F.; Gasbarro, A.; *Proc. Biochem.* **1997**, 32, 99.
88. Soylak, M.; Tuzen, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1496.
89. Fonseca, M.G.; Oliveira, M.M.; Arakaki, L.N.H.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 288.
90. Das N.; Jana, R.K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 293, 253.
91. Jusoh A.B.; Cheng, W.H.; Low, W.M.; Noraaini, A.; Noor, M.J.M.M.; *Desalination* **2005**, 182, 347.
92. Machida, M.; Yamazaki, R.; Aikawa, M.; Tatsumoto, H.; *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 46, 88.
93. Wilson, K.; Yang, H.; Seo, C.W.; Marshall, W. E.; *Technol.* **2006**, 97, 2266.
94. Ziagova, M.; Dimitriadis, G.; et al.; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 2859.
95. Kiran, B.; Kaushik, A.; Kaushik, C.P.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 662.
96. Kiran, B. A.; Kaushik, Kaushik, C.P.; *Chem. Eng. J.* **2007**, 126, 147.
97. Niu, H.C.; Volesky, B.; *Hydrometallurgy* **2006**, 84, 28.
98. Agarwal, G.S.; Bhuptawat, H.K.; Chaudhari, S.; *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 949.
99. Bayramoglu, G.; Çelik, G.; Yalçun, E.; Yılmaz, M.; Arica, M. Y.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, 119, 219.
100. Uçun, H.; Bayhan, Y. K.; et al; *Bioresour. Technol.* **2002**, 85, 155.
101. Melo, J.S.; Souza, S.F. D.; *Bioresour. Technol.* **2004**, 92, 151.

102. Arslan, G.; Pehlivan, E.; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 2836.
103. Altundogan, H. S.; Bahar, N.; et al.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 144, 255.
104. Li, J.; Qi, T.; et al; *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3197.
105. Malkoc, E.; et al; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 138, 142.
106. Baral, S.S.; et al; *Biochem. Eng. J.* **2007**, 34, 69.
107. Baral, S. S.; Das, S. N.; Rath, P.; *Biochem. Eng. J.* **2006**, 31, 216.
108. Tewari, N.; Vasudevan, P.; Guha, B.K.; *Biochem. Eng. J.* **2005**, 23, 185.