



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós
das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da
carnaúba (*Copernicia prunifera*)**

Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal/RN
Fevereiro/2017

Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira

Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das
folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba
(*Copernicia prunifera*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN
Fevereiro/2017

Catálogo de Publicação na Fonte.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN / Sistema de Bibliotecas - SISBI
Biblioteca Setorial Especializada em Engenharia Química - CT

Pereira, Jéssyca Emanuella Saraiva.

Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*) / Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira. - Natal, 2017.

87f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Adsorventes - Dissertação. 2. Metais - Cobre - Dissertação. 3. Cajueiro - Dissertação. 4. Carnaúba - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 661.183(043.3)

PEREIRA, Jéssyca Emanuella Saraiva – Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*) Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental, 2017, Natal-RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: Nas últimas décadas, a contaminação dos corpos de água por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. O descarte inadequado de efluentes contaminados por íons de metais, mesmo em pequenas concentrações, podem causar sérios danos aos seres humanos, a fauna, flora e a microbiota, comprometendo assim, a qualidade de vida do ecossistema presente. Diante deste contexto, é necessário o tratamento destes efluentes a níveis ambientalmente aceitáveis antes de lançá-los no meio ambiente. Não obstante a isso, o uso de bioadsorventes para o tratamento de efluentes contaminados, como alternativa a métodos convencionais, tem sido objeto de estudo de diversas pesquisas contemporâneas. Nessa perspectiva, este trabalho buscou analisar a viabilidade da utilização do pó das folhas *in natura* do cajueiro vermelho (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*) como adsorventes para remoção de íons de cobre presentes em efluentes sintéticos. Inicialmente, foram investigadas as propriedades físico-químicas de ambas as folhas, utilizando ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), fluorescência de raio-X (FRX), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e adsorção física de nitrogênio (BET). Os estudos de adsorção foram realizados em sistema de batelada, cujo os efeitos do pH (3,0 a 10,0), da concentração do adsorvente (2 a 20 gL⁻¹), do tamanho de partícula (0,6 a 0,075mm) e da concentração inicial do adsorbato (10 a 150 mgL⁻¹) foram avaliados. Os resultados indicaram um aumento na capacidade de adsorção para valores de pH entre 3 e 7. Após atingir pH igual a 7, observa-se que a capacidade de adsorção é reduzida, para ambos os estudos. Com relação a avaliação da variação da concentração do adsorvente, observou-se que para o pó das folhas do cajueiro o aumento da quantidade de massa não afetou o processo de remoção, no entanto, para o pó das folhas da carnaúba observou-se que o percentual de remoção é diretamente proporcional ao aumento da massa. Para ambos os casos estudados, observou-se uma melhor eficiência quando se utilizou partículas com tamanhos compreendidos entre 0,106 e 0,075 mm. O estudo da concentração inicial para os bioadsorventes apresentaram comportamento semelhantes. A quantidade de adsorção aumenta com o aumento na concentração inicial dos íons em solução. Os dados experimentais das isotermas de adsorção realizadas no pó da folha de cajueiro melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich, todavia, para o pó da folha da carnaúba o modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado. A cinética do processo de adsorção, para ambos os adsorventes, atingiu o equilíbrio logo nos primeiros minutos de reação, aproximadamente, 2 minutos. De modo geral, os dados experimentais melhor ajustaram-se ao modelo de pseudo-primeira ordem para ambos os adsorventes. Comparando os adsorventes em estudo, observa-se que o pó da folha da carnaúba apresentou um desempenho superior de remoção dos íons de cobre, atingindo um percentual de cerca de 79 %, onde nas mesmas condições de temperatura, concentração inicial, massa de adsorvente e volume da solução, o pó da folha do cajueiro removeu cerca de 19 %. Os resultados mostraram que o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba apresentam características apropriadas para o processo de adsorção do cobre e que podem ser uma alternativa a processos clássicos de tratamento de efluentes.


Palavras-chave: Adsorção, pó das folhas do cajueiro, pó das folhas da carnaúba, cobre.


Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira

Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das
folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba
(*Copernicia prunifera*)

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química - PPGEQ, da Universidade Federal do
Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Aprovado (a) em: 14 / fevereiro / 2017


Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador – UFRN


Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Interno - UFRN


Prof. Dr. Damilson Ferreira dos Santos
Membro Externo – UFERSA

PEREIRA, Jéssyca Emanuella Saraiva - Bioissorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)
Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental, 2017, Natal-RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

ABSTRACT

Lately, the contamination of water bodies caused by heavy metals has become a serious environmental issue. The discharge of effluents which contain heavy metal ions, even at small concentration, without an adequate treatment damages human beings, fauna, and flora thus this affects the wellness of the entire ecosystem. Therefore, these effluents require certain treatment to lower the ions level to an environmentally acceptable concentration before discharging them into the environment. Additionally, bioadsorbents have been used for the treatment of contaminated effluents as an alternative to conventional methods. They have also been largely studied in recent researches. Hence, this work aims to evaluate the usage of red cashew (*anacardium occidentale L*) leaves and carnaúba (*copernicia prunifera*) leaves, in powder form, as adsorbents for copper ions removal from synthetic effluents. The physicochemical properties of both leaves were investigated, using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX), thermogravimetric analysis (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and physical nitrogen adsorption (BET). The adsorption studies were carried out in a batch system, whose effects of pH (3.0 to 10.0), adsorbent concentration (2 to 20 gL⁻¹), particle size (0.6 to 0.075 mm) And the initial concentration of the adsorbate (10 to 150 mgL⁻¹) were evaluated. The results indicated an increase in adsorption capacity at pH values between 3 and 7. After reaching pH equal to 7, it is observed that the adsorption capacity is reduced for both studies. Regarding the evaluation of the variation of the adsorbent concentration, it was observed that for the powder of the cashew leaves the increase of the mass quantity did not affect the removal process, however, for the powder of the leaves of the carnauba it was observed that the Percentage of removal is directly proportional to the mass increase. For both cases studied, a better efficiency was observed when using particles with sizes between 0.106 and 0.075 mm. The initial concentration study for the bioadhesives presented similar behavior. The amount of adsorption increases with the increase in the initial concentration of the ions in solution. The experimental data of the adsorption isotherms performed on the cashew leaf powder best fit the Freundlich model, however, for the carnauba leaf powder the Langmuir model was more adequate. The kinetics of the adsorption process for both adsorbents reached equilibrium in the first few minutes of reaction, approximately, 2 minutes. In general, the experimental data better fit the pseudo-first order model for both adsorbents. Comparing the adsorbents performance, it was observed that the carnauba leaves powder removed a superior copper ion amount, reaching a removal percentage approximately equal to 79 %, whereas, under the same conditions of temperature, initial concentration, adsorbent mass and solution volume, the cashew leaves powder showed a removal percentage approximately equal to 19 %. The results showed that both the cashew and carnauba leaves powder present the appropriate features for copper adsorption and they both represent an alternative to traditional effluent treatment processes.

Keywords: adsorption, cashew leaves powder, carnaúba leaves powder, copper.

Aos amores da minha vida, meus pais que são minha fonte de espição e sinônimo de amor, fé e força.

Ao meu amor, Ruan Landolfo que com seu amor sempre me incentivou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a quem sou infinitamente grata, pela vida, por ter me dado força e coragem para perseverar e por ter me mostrado caminhos e saídas em todos os momentos difíceis;

Aos meus pais, Manoel Pereira Filho e Maria José Saraiva que são minha vida, por ter me ensinado os valores e os princípios da vida, pela paciência, dedicação desde os meus primeiros dias até hoje, pela confiança que me foi depositada e por sempre me incentivarem a ser uma pessoa melhor a cada dia;

Aos meus avós, Noêmia Dantas e Alfredo Saraiva por toda dedicação, amor, incentivo, força e pelas palavras de conforto, motivação e orações ao longo desses anos;

Ao amor que a vida me deu de presente, Ruan Landolfo, por todo amor, companheirismo, paciência e dedicação ao longo desses anos e por sempre acreditar que eu seria capaz. Você é parte dessa conquista;

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Lins pela orientação e por todas as, sugestões, incentivos, pela disponibilidade, compreensão, paciência, comprometimento e preocupação, meu sincero agradecimento por toda contribuição;

A Ana Laura e Cleitiane por sempre compartilharem junto comigo os momentos felizes e tristes durante essa trajetória. Meninas a vocês meu muito obrigada;

Aos amigos do NUPEG: Luiz Nascimento, Vanessa, Alfredo, Adriana, Thales, Jéssyca Kaeny e todos aqueles que estiveram presentes juntos comigo durante esse mestrado, meu muito obrigada;

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de forma positiva para realização deste trabalho.

“... se tiverdes fé como um grão de mostarda, direis a este monte: Passa daqui para acolá, e há de passar; e nada vos será impossível”.

Mateus 17:20

Sumário

Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	v
Lista de siglas	vi
1. Introdução.....	15
2. Objetivos.....	18
2.1 – Objetivos gerais	18
2.2 - Objetivos específicos.....	18
3. Revisão bibliográfica.....	20
3.1 - Metais pesados	20
3.1.1 - Cobre	22
3.2 - Remoção de íons metálicos em meio aquoso.....	23
3.3 - Bioadsorventes	24
3.3.1 - Folhas do cajueiro	25
3.3.2 - Folhas da carnaúba.....	26
3.4 - Adsorção.....	28
3.4.1 - Isotermas de adsorção	30
3.4.1.1 - Isoterma de Langmuir	32
3.4.1.2 - Isoterma Freundlich	33
3.4.2 - Cinética de adsorção	34
3.4.2.1 - Modelos cinéticos.....	35
3.5 - Estado da arte	37
4. Metodologia.....	42
4.1 - Materiais.....	42
4.1.1 - Obtenção dos pós das folhas do cajueiro e da carnaúba	42
4.1.2 - Adsorbato	43
4.1.3 - Soluções	43
4.1.3.1 Solução de cobre.....	44
4.1.3.2 - Solução para o ajuste do pH.....	44
4.2 - Métodos.....	44
4.2.1 - Caracterização do adsorvente.....	45
4.2.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.2.1.2 - Análise termogravimétrica (TG)	45
4.2.1.3 - Adsorção física de nitrogênio (Método de BET)	45
4.2.1.4 - Fluorescência de raios-x (FRX)	46
4.2.1.5 - Difração de raios-x (DRX).....	46
4.2.1.6 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	46
4.2.2 - Estudo de Adsorção.....	46
4.2.2.1 - Ensaio de remoção dos íons de cobre.....	46

4.2.2.2 - Isotermas de adsorção	48
4.2.2.3 - Cinética de adsorção.....	48
5. Resultados e Discussão.....	51
5.1 – Caracterização dos bioadsorventes	51
5.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.1.2 - Análise termogravimétrica	52
5.1.3 - Adsorção física de nitrogênio (método BET)	54
5.1.4 - Fluorescência de raios-x (FRX)	55
5.1.5 - Difração de raios-x (DRX).....	55
5.1.6 - Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	56
5.2 - Estudo de adsorção	58
5.2.1 - Estudo do efeito do tamanho da partícula	58
5.2.2 - Estudo do efeito da concentração do adsorvente	59
5.2.3 - Estudo do efeito do pH.....	61
5.2.4 - Estudo do efeito da concentração inicial do metal.....	62
5.2.5 - Isotermas de adsorção	63
5.2.6 - Cinética	66
4.2.6.1 - Modelos cinéticos.....	68
6. Conclusões.....	73
Referências bibliográficas	76

Lista de figuras

Figura 1 – Isotermas de adsorção. Fonte: Adaptado de McCabe <i>et al.</i> (1993).	31
Figura 2 – Pó das folhas do cajueiro vermelho (a) e o pó das folhas da carnaúba (b).	42
Figura 3 – Fluxograma geral do programa experimental.	44
Figura 4 – Microscopia dos bioadsorventes, sendo (a) do cajueiro e (b) da carnaúba com ampliação de 50x.	51
Figura 5 – Microscopia dos bioadsorventes, sendo (a) do cajueiro e (b) da carnaúba com ampliação de 200x.	52
Figura 6 – Curvas de análises termogravimétricas e DTG do pó das folhas do cajueiro.	53
Figura 7 – Curvas de análises termogravimétricas e DTG do pó das folhas da carnaúba.	53
Figura 8 – Difrátogramas do pó das folhas de cajueiro e carnaúba.	56
Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o pó da folha do cajueiro.	57
Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a folha da carnaúba.	57
Figura 11 – Percentual de remoção dos íons Cu pelo pó das folhas do cajueiro e da carnaúba, $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$, veloc.de agitação = 150 rpm, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{biomassa}} = 10 \text{ gL}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,5$	58
Figura 12 – Efeito da dosagem do pó das folhas de cajueiro sobre o desempenho de adsorção. $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$, veloc. agitação = 150 rpm, $T = 30^\circ \text{C}$, tamanho de part. 0,10-0,07 mm, e $\text{pH} = 5,5$	59
Figura 13 – Efeito da dosagem do pó das folhas de carnaúba sobre o desempenho de adsorção. $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$, veloc. agitação = 150 rpm, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, tamanho de part.=0,10-0,07 mm e $\text{pH} = 5,5$	60
Figura 14 – Capacidade de adsorção do pó das folhas de cajueiro e carnaúba em função do pH para o cobre. Conc. cobre 50 mgL^{-1} , veloc. agitação =150 rpm, $C_{\text{biomassa}} = 10 \text{ gL}^{-1}$, tamanho de part entre 0,10- 0,07 mm e $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	61
Figura 15 – Quantidade de cobre adsorvida pelo pó das folhas do cajueiro e da carnaúba (mg.g^{-1}) em função da concentração inicial da solução de cobre (mg. L^{-1}).	63
Figura 16 – Dados experimentais e o ajuste da isoterma de Freundlich para o pó das folhas do cajueiro em diferentes temperaturas.	65
Figura 17 – Dados experimentais e o ajuste da isoterma de Langmuir para o pó das folhas da carnaúba em diferentes temperaturas	65
Figura 18 – Cinética de adsorção do cobre pelo pó das folhas do cajueiro e da carnaúba em termos de concentração do metal por tempo de adsorção para ambos os adsorventes.	66

Figura 19 – Cinética de adsorção expressa em termos da quantidade do cobre adsorvida versus o tempo de adsorção para os bioadsorventes.....	67
Figura 20 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o pó das folhas do cajueiro (a) e da carnaúba (b).	68
Figura 21 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o pó das folhas do cajueiro (a) e da carnaúba (b).	69
Figura 22 – Modelo da difusão intrapartícula para o pó do cajueiro (a) e o pó da carnaúba (b).	70

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais emissores de efluentes contaminados por íons de metais pesados	21
Tabela 2 – Padrões de lançamentos de efluentes.....	21
Tabela 3 – Características físico-química do cobre.....	22
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais utilizados para a remoção de íons metálicos.	23
Tabela 5 – Estudo da remoção de metais pesados utilizando bioadsorventes.....	25
Tabela 6 – Características da adsorção física e da adsorção química.	29
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do cobre.....	43
Tabela 8 – Área superficial dos bioadsorventes obtida através do método de BET.	54
Tabela 9 – Percentual dos elementos químicos presentes nos bioadsorventes.....	55
Tabela 10 – Parâmetros referentes aos modelos analisados para o pó das folhas do cajueiro.	64
Tabela 11 – Parâmetros referentes aos modelos analisados para o pó das folhas da carnaúba.	64
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos conforme modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para remoção do cobre utilizando o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba.....	69
Tabela 13 – Constante de difusão intrapartícula e coeficientes de correlação para os pós das folhas do cajueiro e da carnaúba.....	70

Lista de siglas

BET	Brunauer-Emmet-Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Termogravimetria
C_0	Concentração inicial
q	Quantidade de soluto adsorvido por unidade massa

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Nos últimos anos, a conscientização sobre a necessidade do uso racional dos recursos naturais e o desenvolvimento de tecnologias que minimizem os impactos ambientais está mais evidente, em consequência, da crescente preocupação da população mundial com os danos causados ao meio ambiente. Dentre os componentes ambientais, os corpos da água são os mais afetados pela poluição no Brasil, em consequência, da sua efetiva participação nos processos econômicos e biológicos que estruturam a sociedade (Pino, 2005; Gómez, 2014; Raulino, 2016).

Neste contexto, o lançamento de efluentes contaminados com íons de metais pesados em corpos receptores, tais como, rios e lagos representa um grave problema ambiental vivido pela sociedade contemporânea. Uma das principais fontes de contaminação por essas espécies químicas são as águas residuais de indústrias de galvanoplastia, fundição, mineração, pigmentação e metalúrgica. De acordo com alguns estudos, os metais pesados são elementos não biodegradáveis que tendem a acumularse nos organismos vivos, e quando introduzidos no meio ambiente tonasse complexo acompanhar o destino desses íons, em decorrência da sua mobilidade e solubilidade (Dinu *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2015; Borba, 2009; Qiu & Zheng, 2009; Montoya *et al.*, 2013).

Atualmente, vêm sendo pesquisados e desenvolvidos outros métodos de remoção efetivos dos íons de metais, em virtude, principalmente, das leis ambientais cada vez mais rígidas. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a partir da resolução 430/2011 limita o lançamento de efluentes contaminados com íons de metais pesados a concentrações na ordem de 0,1 a 5,0 mgL⁻¹ de acordo com o íon (CONAMA, 2011; Raulino, 2016).

Em geral, no tratamento de águas residuais, são utilizados métodos tradicionais que incluem a precipitação química e filtração, tratamento eletroquímico, oxidação ou a redução, troca iônica e evaporação. Contudo, essas tecnologias apresentam alguns inconvenientes, dentre eles os elevados custos, a geração secundária de poluentes e, sobretudo, mostram ineficientes na remoção de íons de metais pesados em baixas concentrações (Guijuan *et al.*, 2012; Reddy *et al.*, 2010; Abdolali *et al.*, 2014; Bilal *et al.*, 2013). Como alternativa a esses métodos, o processo de remoção de metais pesados através da técnica de adsorção, que segundo Ho & McKay (2003) consiste em um processo físico-químico no qual as moléculas são atraídas para a superfície do adsorvente, vem sendo bastante utilizada no tratamento de efluentes industriais, em função de

1. Introdução

sua simplicidade, economia, eficiência na remoção, recuperação e reciclagem de águas residuais (Rao *et al.*, 2006).

Embora essa seja uma técnica potencialmente eficaz e simples, o custo elevado com materiais adsorventes limita o seu emprego. Tendo em vista está problemática, pesquisadores tem se motivado a buscar adsorventes naturalmente disponíveis e que não necessitem de altos processamentos para aumentar sua capacidade de sorção (Shukla & Wang, 2009).

Nessa perspectiva, encontram-se na literatura, inúmeros estudos acerca da utilização de adsorventes naturais para a remoção dos íons de metais. A exemplo disto, pode-se citar as pesquisas de Jiang *et al.* (2015) que utilizaram os resíduos das cascas de litchi como adsorventes magnéticos para remoção de íons de Pb (II) em solução aquosa; Hossain *et al.* (2012) que estudaram o processo de adsorção e dessorção de Cobre (II) utilizando como adsorvente a grama; Lasheen *et al.* (2012) estudaram as condições ótimas para remoção de Cd (II), Cu (II), e Pb (II) presentes em soluções aquosas utilizando como adsorvente a casca da laranja; Tarley e Arruda (2004) que analisaram a remoção de metais pesados em efluente aquoso utilizando a casca do arroz como adsorvente; e Daneshvar *et al.* (2002) investigaram o processo de adsorção do Cromo composto em efluente aquoso empregando como adsorvente o bagaço da soja.

Na região nordeste, principalmente nos Estados do Rio Grande do Norte, Ceará e Piauí, o cajueiro vermelho (*anacardium occidentale L.*) e a carnaúba (*copernicia prunifera*) destacam-se como biomassas com grande potencial de aproveitamento. Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) a região nordeste é responsável por cerca de 95% de toda produção nacional de caju. Graças as condições favoráveis do clima e do mercado interno e externo o cajueiro é amplamente cultivado, sendo esta, uma das atividades agroindustriais de maior importância socioeconômica para a região. (Maia *et al.* 2001; Pinho, 2009). A carnaúba, popularmente conhecida como arvore da vida, em virtude de suas inúmeras utilidades, já foi uma das principais fontes de renda em alguns Estados. A exploração da carnaúba é voltada principalmente para extração do pó que recobre as folhas ou palhas. Este pó, após submetido a um processo de cozimento dá origem a famosa cera de carnaúba que serve de matéria prima para inúmeros processos industriais (Gomes & Santos, 2005; Fontana, 2011; Goés, 2013).

Diante dessa realidade, a proposta deste estudo é investigar o potencial de adsorção do pó das folhas do cajueiro vermelho e da carnaúba *in natura*, na remoção dos íons de cobre presentes em soluções aquosas sintéticas. É valido ressaltar que na literatura não foi encontrado nenhum estudo acerca da utilização desses materiais como bioadsorventes na remoção de cobre.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1 – Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o potencial do pó das folhas de carnaúba (*copernicia prunifera*) e do cajueiro vermelho (*anacardium occidentale L.*) como adsorventes no processo de adsorção de íons de cobre presentes em efluentes sintéticos.

2.2 - Objetivos específicos

Especificamente, busca-se:

- i. Analisar as características físico-químicas dos bioadsorventes a partir das análises de adsorção física do nitrogênio (BET), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raio X (DRX);
- ii. Desenvolver um estudo cinético de adsorção usando o método de imersão em banho finito de líquido;
- iii. Verificar a influência do pH, da concentração inicial da solução, da granulometria e da massa dos bioadsorventes no processo de adsorção;
- iv. Avaliar o processo de adsorção dos íons de cobre através da construção das isotermas, mediante ao ajuste de dados experimentais empregando modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

CAPÍTULO III
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. Revisão bibliográfica

3.1 - Metais pesados

Os metais pesados representam um grupo de elementos químicos que possuem densidade atômica superior a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$. Em geral, este termo é aplicado a elementos como: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn cujas propriedades comuns consistem em conduzir eletricidade, apresentar brilho, maleabilidade e ductilidade. A presença desses metais, normalmente, está associada a poluição e a toxicidade no meio ambiente, e/ou em seres humanos e animais (Homem, 2001; Silva, 2010; Barakat, 2011; García *et al.*, 2012; Oliveira, 2014).

Os metais pesados podem ser classificados em dois grupos. O dos chamados micronutrientes ou elementos traços essenciais, que correspondem a classe de metais essencial a maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, contudo, tornam-se tóxicos quando em excesso (Cu, Mn, Fe e Zn indispensáveis as plantas e animais; Co, Cr, Se e I essenciais aos animais; B, Mo e possivelmente o Ni, necessário as planta). A segunda classe de metais pode ser definida como: elementos não essenciais ou elementos tóxicos (As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl e U). Esses elementos, não apresentam função biológica essencial e em concentrações elevadas tendem a acumularse nos organismos vivos. Diferente dos micronutrientes não causam deficiência em baixas concentrações (Jordão *et al.*, 2000; Ortiz, 2000; Moreira, 2004; Fu & Wang, 2011).

Os metais, diferem dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis tanto biologicamente quanto quimicamente. Os metais pesados tendem a acumularse nos componentes ambiental, onde manifestam sua toxicidade (Baird, 2002; Montoya *et al.*, 2013). De acordo com Volesky (2001), a melhor forma de tratar o problema do lançamento de efluentes contaminados é controlar a origem das emissões, antes que os metais tóxicos entrem em um complexo ecossistema. Uma vez introduzidos ao meio ambiente essa espécie metálica começa a causar prejuízo, à medida que avançam de um nível trófico para outro, acumulando-se nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar.

De acordo com Guilheme *et al.* (2005), os metais pesados estão naturalmente presentes no solo e em sistemas aquáticos independentemente das ações do homem. Estes elementos sofrem um processo natural de lixiviação e/ou intemperismo que contribuem para o seu surgimento no solo, na água e nos organismos vivos. Em geral, esses íons metálicos são encontrados em baixas concentrações na natureza. Contudo, o descarte de atividades

3. Revisão bibliográfica

industriais, tais como, mineração, tintas, agricultura e galvanoplastia pode resultar no aumento da concentração dos íons de metais no ambiente (Eldridge *et al.*, 2015). Os efeitos dessas atividades poluentes tornaram-se evidentes em meados do século XX. Estima-se que cerca de 10% dos resíduos produzidos em países desenvolvidos são formados por íons de metais (Pino, 2005).

Desta maneira, a Tabela 1 lista os principais setores industriais que estão propensos a terem uma maior descarga de íons de metais pesados em seus efluentes (Volesky, 2001).

Tabela 1 – Principais emissores de efluentes contaminados por íons de metais pesados

Indústria	Metais
Operação de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operação de galvanização	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento de metais	Cu, Zn, Mn
Geração de energia a carvão	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações espaciais	Hg, Au e metais preciosos

Fonte: Adaptação de Volesky (2001).

A crescente conscientização da população global, sobre o uso consciente dos recursos naturais tem exigido dos governantes políticas ambientais, progressivamente, mais rigorosas referentes ao descarte de metais, em particular para operações industriais (Volesky, 2001; Feng *et al.*, 2011). A legislação ambiental tem assegurado medidas cada vez mais rígidas, afim de minimizar os impactos causados pelo lançamento de rejeitos industriais.

No Brasil, o CONAMA a partir da resolução 430/2011 regulamenta os valores máximos aceitáveis para o lançamento dos efluentes industriais em corpos receptores. Na Tabela 2 estão alguns dos metais pesados com seu respectivo valor aceitável de lançamento (CONAMA, 2011).

Tabela 2 – Padrões de lançamentos de efluentes.

Metal	Quantidade máxima permitida (mgL⁻¹)
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Níquel	2,0
Zinco	5,0

Fonte: CONAMA (2011).

Diante deste contexto, é imprescindível assegurar os níveis máximos de íons metálicos presentes nos efluentes industriais, a fim de preservar o meio ambiente e consequentemente, a saúde humana, vegetal e animal.

3.1.1 - Cobre

O cobre foi um dos primeiros metais pesados utilizados pelo homem. Ocupa a vigésima quinta posição no ranking dos metais mais abundantes da Terra e a principal fonte deste metal é o minério de calcopirita (CuFeS_2). Esse elemento químico é representado pelo símbolo Cu e apresenta características como: coloração avermelhada, alta condutividade térmica e elétrica, boa resistência a corrosão, deformação e ruptura (Moura, 2001; Oliveira, 2014).

O cobre é um elemento químico amplamente distribuído na natureza e nutricionalmente essencial a alguns organismos vivo. A ingestão diária desse metal em um indivíduo adulto varia entre 0,9 e 2,2 miligramas, em crianças estimasse que esses valores sejam entre 0,6 e 0,8 miligramas (Moura, 2001; Goyer & Clarkson, 2001). A escassez de cobre na dieta animal, geralmente, pode desencadear quadros de anemia, distúrbios nervosos e diarreias. Contudo, a ingestão excessiva do metal pode acarretar vômitos, convulsões e em casos extremos pode levar a óbito (Lemos *et al.*, 2008).

Embora presentes na natureza, a principal fonte de contaminação por cobre são as atividades antropogênicas. Esse metal, é um dos elementos químicos mais utilizados nas indústrias, destacando-se a construção civil, eletrodeposição, agricultura, automobilística e a de equipamentos elétricos, esta última é responsável por cerca de 50% do consumo total do metal (Ortiz, 2000; Homem, 2001; Vijayaraghavan *et al.*, 2006).

Segundo Silva (2001), as indústrias de mineração e metalúrgica são as principais responsáveis pela maior parte das emissões de efluentes contaminados com íons de cobre.

Nos últimos anos, o alumínio, o plástico e o aço vem sendo uma alternativa a utilização do cobre. A Tabela 3 apresenta as principais características físico-químicas desse metal (Moura, 2001; Lemos *et al.*, 2008).

Tabela 3 – Características físico-química do cobre

Características do Cu	
Número atômico	29
Massa atômica (u.m.a)	63,59
Distribuição Eletrônica	[Ar] $3d^{10}4s^1$
Densidade de 20°C (g.cm^{-3})	8,96
Ponto de fusão °C	1083
Ponto de ebulição °C	2595
Raio iônico (Å)	0,70

Fonte: Moura (2001).

3.2 - Remoção de íons metálicos em meio aquoso

Nas últimas décadas, em função da poluição dos sistemas aquáticos, causados pelo lançamento de metais pesados, o ambiente natural sofreu significativa alteração. Neste sentido os órgãos regulamentadores têm assegurado leis ambientais cada vez mais rígidas, afim de minimizar os impactos pelo lançamento desses efluentes nos corpos receptores tais como, rios e lagos.

Atualmente, no tratamento de águas residuais contaminadas com íons de metais pesados, são utilizadas muitas técnicas, tais como: precipitação química, coagulação, troca iônica, osmose reversa, oxidação, tratamento eletroquímico, filtração com membrana e adsorção com carvão. Contudo, essas técnicas podem apresentar alguns inconvenientes como, geração secundária de lamas tóxicas muito difíceis de eliminar, não são suficientemente eficientes na remoção dos metais em baixas concentrações e envolvem um alto custo no processo (Moreira, 2010; Guijuan *et al.*, 2012; Lee & Tiwari, 2013; Paduraru *et al.*, 2015).

A Tabela 4 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens dos processos tradicionais para remoção de metais pesados.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais utilizados para a remoção de íons metálicos.

Método	Vantagens	Desvantagens
Precipitação e filtração	Simple Baixo custo	Altas concentrações Difícil separação Não efetivo Produção de lamas
Osmose reversa	Efluente puro	Altas pressões Alto custo
Troca iônica	Eficaz Recuperação do metal	Alto custo Sensível a presença de partículas
Tratamento eletroquímico	Recuperação do metal	Altas concentrações Alto custo
Adsorção	Adsorventes convencionais	Não efetivo para alguns metais Não regenerável

Fonte: Adaptado de Volesky (2001) e Farooq *et al.* (2010).

Com alternativa a esses métodos tradicionais, surge o processo de adsorção utilizando adsorventes naturais em substituição ao carvão ativado como uma tecnologia de custo mais baixo.

3.3 - Bioadsorventes

Os bioadsorventes são materiais orgânicos de origem vegetal, animal ou microbiana, que podem ser utilizados como adsorventes de baixo custo com boa eficiência na remoção de metais pesados indesejáveis na água (Babel & Kurniawan, 2003, Tarley & Arruda, 2004; Ahluwalia & Goyal, 2007; Han *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, pesquisadores do mundo inteiro têm reunido esforços na busca adsorventes naturais, incentivados pelo alto custo do carvão ativado e pela grande variedade de materiais biológicos. Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de ligação com íons metálicos, pode citar como exemplo, os microrganismos, as algas e os materiais lignocelulósicos. Esses materiais podem ser originados na natureza, sem intervenção humana, produzidos, com o propósito de comercialização, ou residuais, subprodutos de atividades antropogênicas, tais como processos agropecuários e processos fermentativos (Namasivayam *et al.*, 2001; Sekhar *et al.*, 2003; Chandra *et al.*, 2003; Pino, 2005).

Os materiais lignocelulósicos, vêm sendo utilizado como bioadsorventes em processos de adsorção, devido a fatores como: baixo custo, disponibilidade, serem proveniente de fontes renováveis e possuírem excelentes propriedades mecânicas. Os principais componentes encontrados nesses materiais são a celulose, hemicelulose e a lignina, contudo, apresentam compostos orgânicos (ésteres, álcoois, esteroides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio) em proporções menores. A composição percentual de cada constituinte varia conforme o material, as condições climáticas, idade e processo de degradação que interfere na estrutura e na composição química das fibras (Razera, 2006; Farooq *et al.*, 2010). Segundo Vidal *et al.* (2015), estes compostos apresentam um grande número de grupos funcionais, especialmente, grupos hidroxilas que podem adsorver certos contaminantes presentes na água, e deste modo são ótimos bioadsorventes.

A celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza, cuja a unidade repetitiva é a celobiose que é constituída por anéis de β -D-glicopiranosose unidas por ligações do tipo β -D (1-4) glicosídicas. As moléculas de celulose possuem três grupos hidroxilas por resíduo de anidroglicose e, deste modo, alguns grupos podem ser introduzidos por reações de esterificação, eterificação, desoxihalogenação e outras. A celulose tende a formar ligações de hidrogênio intramolecular, conferem rigidez a estrutura, e intermoleculares, responsáveis pela formação da fibra vegetal (Guilherme, 2014; Raulino, 2016).

As hemiceluloses ou polioses, como também podem ser chamadas, estão presentes em todas as camadas da parede celular do vegetal, conduto, concentrando-se, principalmente, nas

3. Revisão bibliográfica

camadas primárias e secundárias, onde estão intimamente associadas à celulose e a lignina. Aproximadamente, 20% dos polissacarídeos que formam a parede celular dos vegetais correspondem a hemicelulose. As diferentes unidades dos açúcares que formam a hemicelulose tais como: pentose, hexoses, ácidos hexourônicos e desoxi-hexoses constituem uma estrutura ramificada e amorfa (Guilherme, 2014).

A lignina é a segunda substância orgânica polimérica mais presente nas plantas. Este polímero natural está presente em grande parte da parede celular das plantas, e é o principal agente ligante para componentes de plantas fibrosas. A lignina é incorporada durante o crescimento do vegetal, sendo composta basicamente de unidades fenilpropano que formam uma macromolécula tridimensional e amorfa que contém uma série de grupos funcionais (Guo & Shan, 2008; Lv *et al.*, 2012).

Na literatura é possível encontrar diversos estudos que utilizam os bioadsorventes na recuperação de efluentes industriais. Na Tabela 5 são apresentados sucintamente, alguns estudos realizados para remoção de íons metálicos utilizando bioadsorventes.

Tabela 5 – Estudo da remoção de metais pesados utilizando bioadsorventes.

Adsorvente	Metal	Autores
Serragem	Cu	Yu <i>et al.</i> (2000)
Casca de arroz	Cu, Pb	Wong <i>et al.</i> (2003)
Talo da uva	Cd (II), Pb (II)	Martínez <i>et al.</i> (2006)
Algas marinhas	Cr (VI)	Hayashi (2001)
Casca de laranja	Cd (II), Cu (II) Pb (II)	Lasheen <i>et al.</i> (2012)
Bagaço de maçã	Cd	Chand <i>et al.</i> (2014)
Bagaço de soja	Cr	Daneshvar <i>et al.</i> (2002)
Gramma de jardim	Cu (II)	Hossain <i>et al.</i> (2012)
Pó da casca do coco verde (<i>cocos nucifera</i>)	As, Cd, Cr, Zn, Ni	Pino (2005)

3.3.1 - Folhas do cajueiro

O cajueiro (*anacardium occidentale L.*) é uma planta tropical, tipicamente brasileira, dispersa na grande maioria do território nacional, em razão, da sua capacidade adaptativa a solos pouco férteis, a elevadas temperaturas e ao estresse hídrico. A cultura do cajueiro é uma das atividades de maior importância econômica da região Nordeste. O cajueiro tornou-se importante para geração de empregos tanto no campo, reduzindo o êxodo rural, quanto nas indústrias, além de permitir a geração de divisas no mercado internacional (Maia *et al.*, 2001; Pinho, 2009; Brasil, 2009; Serrano & Oliveira, 2013).

3. Revisão bibliográfica

No Brasil, se tratando de espécies frutíferas a área plantada de cajueiro é a segunda maior, perdendo apenas para o plantio de laranjeiras. Atualmente a cultura do cajueiro é desenvolvida por cerca de 195 mil produtores, sendo que aproximadamente 75% deles são pequenos produtores. Estima-se, que seja gerada uma faixa de 250 mil empregos diretos e indiretos a partir da cadeia produtiva do caju. No Nordeste estão concentradas dezenas de fabricas e minifabricas de beneficiamento do caju. Sabe-se que em torno de 95% de toda produção nacional de cajueiro é produzida na região Nordeste, sendo os estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Piauí e Bahia os principais produtores (Serrano & Pessoa, 2016).

No estado do Rio Grande do Norte, em especial, a castanha de caju é o segundo produto de exportação, gerando uma receita de US\$ 15 milhões entre os meses de janeiro e fevereiro de 2014. Nos últimos anos, o Estado vem representando aproximadamente 22% da produção total de castanhas, sendo o município de Macaíba o principal produtor no ano de 2013 (Serrano & Pessoa, 2016).

Da arvore, basicamente tudo é aproveitado. O fruto (castanha), que apresenta maior valor comercial, a pele que recobre a amêndoa rica em tanino, utilizada para produção de tintas e vernizes, a casca da castanha de onde é extraído um liquido que pode ser usado na indústria, o resido da casca também pode ser aproveitado como fonte de energia, por meio do processo de queima em fornos, o pseudofruto, a parte carnosa e succulenta do caju, pode ser utilizado na produção de doces, caldas, polpas e sucos. As outras partes da planta tais como: folhas, galhos podados e cascas, por serem fontes de tanino e goma, são geralmente utilizados por indústrias químicas e em processos de queima (Moreira *et al.*, 2009; Pinho, 2009; Medeiros, 2013).

Posterior ao período intenso de chuvas e o chamado repouso vegetativo o cajueiro inicia processo de queda das folhas. Em geral, esse fenômeno estar associado ao preparo da planta para uma nova safra. Esses resíduos naturais são materiais lignocelulósicos constituídos, principalmente, de celulose, lignina e hemicelulose. Deste modo, espera-se que o resíduo possua um elevado potencial como adsorvente, em razão, de sua composição e do grande volume produzido durante a safra (Guo & Shan, 2008; Lv *et al.*, 2012; Serrano & Oliveira, 2013; Serrano & Pessoa, 2016).

3.3.2 - Folhas da carnaúba

A carnaúba, cientificamente denominada de *Copernicia prunifera*, é uma planta nativa da região semiárida do nordeste brasileiro, sendo nos Estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí onde se encontram os maiores plantios. A carnaubeira possui uma considerável

3. Revisão bibliográfica

capacidade de adaptação ao clima seco e desenvolve-se, principalmente, de maneira espaçada em solos arenosos e alagadiços, várzeas e margens dos rios em regiões de clima quente. Em condições normais a planta cresce em média 30 cm por ano, atingindo a maturidade botânica (primeira floração) entre 12 e 15 anos de idade, podendo produzir entre 45 e 60 folhas anuais e atingir de 10 a 15 metros de altura e 15 a 25 centímetros de diâmetro durante a vida (Henderson *et al.*, 1997; D'alva, 2004; Ferreira, 2009; Fontana, 2011; Lima, 2011).

A carnaúba é uma importante fonte de renda para a região Nordeste. Uma vez que, gera emprego, renda e divisa com elevado fator social. Durante o período de safra estima-se que cerca de 250 mil trabalhadores estejam envolvidos no processo produtivo. São produzidos em média 30 mil toneladas de pó, sendo, aproximadamente, 26 mil toneladas oriundas da palha (folhas) e 4 mil toneladas obtidas a partir do “olho da carnaúba”, que são transformados em 18 mil toneladas de cera (Lima, 2011; Góes, 2013). Segundo dados de Lima (2011), o estado do Rio Grande do Norte foi responsável por cerca de 10% da produção total da cera.

Do ponto de vista econômico a cera de carnaúba é o principal produto extraído da planta. O material ceroso que recobre as folhas é resultado de um mecanismo natural de defesa contra agentes externos, principalmente, a exposição a elevadas temperaturas, deste modo, o pó forma uma espécie de camada protetora que evita a perda de água, mantendo o equilíbrio hídrico no interior da planta. A cera de carnaúba pode ser empregada em diversas áreas industriais, tais como: na fabricação de papel em consequência da celulose de qualidade extraída da planta, na produção de fármacos revestindo os medicamentos, nas indústrias de cosméticos e produtos de limpeza, plásticos, filmes entre outros (Carvalho, 2005; Gomes & Santos, 2005; Fernandes 2011).

Em geral, a carnaúba é considerada a árvore da vida, em virtude de suas inúmeras utilidades. Deste modo, é feito o aproveitamento integral da palmeira; folhas, caule, fruto e raiz, que podem ser utilizados das mais diversas maneiras em processos que envolvem a construção civil, alimentação tanto para consumo humano quanto animal, na produção de licores e óleos, além de ser utilizada no paisagismo de praças e jardim na arborização urbana (Arruda & Calbo, 2004; Calvalho, 2005; Nogueira, 2009; Fontana, 2011; Fernades, 2011).

As folhas depois de secas e da retirada do pó, podem ser uma alternativa para o processo de adsorção de metais em solução aquosa. Devido essas fibras naturais possuírem componentes que incluem celulose, hermicelulose, lignina, serem solúveis em água, e da grande quantidade de biomassa disponível (Li *et al.*, 2007).

3.4 - Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa em que os componentes de uma fase fluida (adsorbato) são transferidos para superfície de uma fase sólida (adsorvente). Neste processo físico-químico, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para zona interfacial, visto que existem forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Uma vez que os compostos presentes na fase fluida (adsorbato) concentram-se na superfície externa do adsorvente, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Deste modo, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (Borba, 2006; Raulino, 2011; Nascimento *et al.*, 2014).

Conforme a natureza das forças envolvidas, a adsorção poder ser classificada de acordo com sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química (Nascimento *et al.*, 2014). A adsorção física ou fisissorção é caracterizada por apresentar efeitos atrativos relativamente fracos entre o adsorvente e o adsorbato. Esse processo envolve principalmente as forças de Van de Waals (repulsão e dispersão) e as interações eletrostática. No caso da adsorção física, o processo é reversível, não específico e, em geral, ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato. Vale ressaltar que neste tipo de adsorção a energia de ligação substrato-adsorbato apresenta uma entalpia média de 20 kJ.mol^{-1} , sendo deste modo, um processo reversível (Moura, 2001; Airoidi & Farias, 2000).

De acordo com Gomes (2011), a adsorção química ou quimissorção é resultado da interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Moura (2001), cita que neste tipo de adsorção as interações são mais fortes e mais específicas quando comparadas as forças de adsorção física e são limitadas a cobertura de monocamada. Na quimissorção as interações são de natureza iônica e/ou covalente entre o adsorvente e o adsorbato, podendo chegar a um valor entálpico que varia entre 250 a 500 kJ.mol^{-1} (Airoidi & Farias, 2000).

No entanto, é importante observar que uma mesma substância está sujeita a sofrer, inicialmente, um processo de adsorção física, em condições de baixas temperaturas e, posteriormente, com a elevação da temperatura até o ponto de vencer a energia de ativação requerida, chegar a adsorção química (Cavalcante Jr., 1998). Na Tabela 6 estão listadas as principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Tabela 6 – Características da adsorção física e da adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (maior que 2,0 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)	Elevado calor de adsorção (menor que 2,0 ou 3 vezes maior que o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não há dissociação de espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta, irreversível
Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorbato	Há transferência de elétrons conduzindo à formação de ligação entre o adsorbato e a superfície

Fonte: Ruthven (1984).

Sabe-se ainda, que o processo de adsorção de um composto pode ter influência de vários fatores, que podem ser divididos em: condições operacionais, características do adsorvente e características do adsorbato.

Para Almeida Neto (2007) a velocidade de agitação é um dos fatores a ser observado. Neste caso, os melhores resultados são atingidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, visto que diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

A temperatura do sistema deve ser levada em consideração, pois para maioria dos processos de adsorção, o aumento da temperatura acarreta uma diminuição da quantidade adsorvida e, portanto, é possível observar que a adsorção é um processo, na maioria das vezes, exotérmico (Silva, 2010).

De acordo com Homem (2001), o tamanho da partícula é um fator significativo para o estudo da adsorção. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a superfície de contato e, por consequência, maior a adsorção. Todavia, as propriedades e as características estruturais e morfológicas têm se mostrado mais relevantes no estudo do processo.

A natureza físico-química do adsorvente influencia significativamente na capacidade de adsorção, assim como na velocidade de adsorção, uma vez que dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico, distribuição do tamanho dos poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (Domingues, 2005; Nascimento *et al.*, 2014).

O tamanho da espécie é consideravelmente importante para o processo de adsorção, sempre que a velocidade for dependente do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorbato, uma vez que, um soluto polar terá mais afinidade

3. Revisão bibliográfica

para o solvente ou para o adsorvente, conforme o que for mais polar. Os grupos polares tais como: carboxílicos, aminas, hidroxilas, dentre outros são comumente presentes em materiais lignocelulósicos. Esses grupos apresentam uma significativa afinidade por metais, que conseqüentemente resulta em uma melhor interação entre os íons metálicos e a superfície do adsorvente (Domingues, 2005; Nascimento *et al.*, 2014).

3.4.1 - Isotermas de adsorção

Em geral, o equilíbrio de adsorção é um requisito fundamental para obtenção de informações acerca do processo de separação por adsorção. Quando o adsorbato é colocado em contato direto com o adsorvente as moléculas ou íons tendem a fluir da fase líquida para superfície do adsorvente até que a concentração do soluto na fase fluida permaneça constante (Silva, 2010; Nascimento *et al.*, 2014; Ferreira *et al.*, 2015; Raulino, 2016).

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas de adsorção (Pino, 2005). As isotermas descrevem como os vários tipos de poluentes interagem com os materiais adsorventes, além de explicarem os mecanismos de adsorção, determinar a capacidade máxima de adsorção e sua influência nas propriedades da superfície (Ramos *et al.*, 2015).

Os dados para construção da isoterma são obtidos através de um procedimento experimental simples, que consiste em colocar em contato uma massa fixa do adsorvente com um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais distintas e conhecidas, até que o equilíbrio seja alcançado. A quantidade de material adsorvido é calculada a partir de um balanço de massa do sistema, no qual, a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução, como mostra a Equação (1) (Sousa, 2007; Raulino, 2016).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_a} \quad (1)$$

Onde,

q - Quantidade de soluto adsorvido por unidade massa (mg g^{-1})

C_0 - Concentração inicial (mg L^{-1})

C_e - Concentração no equilíbrio (mg L^{-1})

V - Volume da solução (L)

3. Revisão bibliográfica

m_a - Massa do adsorvente (g)

Os gráficos obtidos mediante a estes dados, são as isotermas de adsorção, que podem apresentar-se de diferentes formas, fornecendo informações importantes acerca do mecanismo de adsorção. Na adsorção, a temperatura, o pH, e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam significativamente na forma de isoterma (Limons, 2008; Gomes, 2011; Nascimento *et al.*, 2014).

A Figura 1 ilustra as formas mais comuns em que estão apresentadas as isotermas de adsorção, onde observa-se que a isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. A isoterma convexa é bastante favorável ao processo de adsorção, uma vez que é possível obter uma capacidade de remoção elevada mesmo em condições de baixa concentração do soluto e é considerada irreversível. Na isoterma côncava verifica-se que ocorre o processo inverso, ao da isoterma convexa, deste modo a adsorção só é favorável para uma concentração alta de adsorbato. A isoterma de comportamento constante é um caso limite das isotermas favoráveis (McCabe *et al.*, 1993).

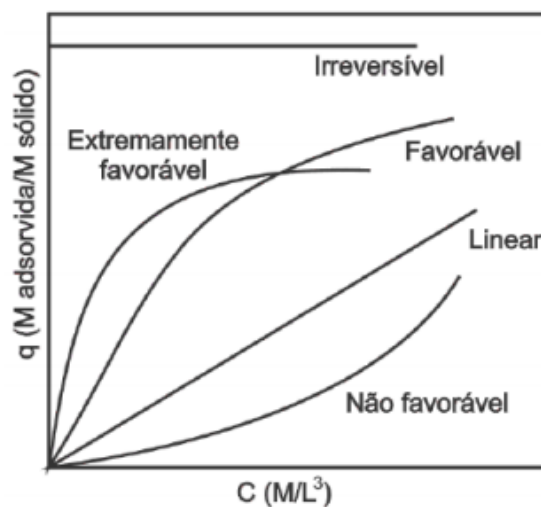


Figura 1 – Isotermas de adsorção. Fonte: Adaptado de McCabe *et al.* (1993).

Na literatura são encontrados inúmeros modelos de equações de isotermas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Contudo, destacam-se as equações de Langmuir e Freundlich, devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (Vijayaraghavan *et al.*, 2006; Nascimento *et al.* 2014).

3.4.1.1 - Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção (Gomes, 2011). Este modelo parte do pressuposto que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definido e localizados, com adsorção em monocamadas em superfícies homogêneas. Cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma molécula do adsorbato. Assume-se que a adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios, independentemente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança.

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é definida como:

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde:

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹)

$q_{máx}$ - Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)

K_L - Constante de equilíbrio de Langmuir (L mg⁻¹)

C_e - Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹)

A equação de Langmuir (Equação 2), comumente é rearranjada através de transformações algébricas para outras formas lineares, a fim, de determinar os valores de K_L e $q_{máx}$ (Silva, 2010; Gomes, 2011; Nascimento *et al.*, 2014).

- i. Reciprocidade: De modo geral este é o método mais empregado. Frequentemente é utilizado quando o valor de C_e é próximo do valor de K .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 K} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (3)$$

- ii. Dobro Recíproco: Este método minimiza as distorções por erros experimentais e é indicado para todas as faixas de concentração de C_e .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K} + \frac{C_e}{q_0} \quad (4)$$

3. Revisão bibliográfica

- iii. Scatchard: É um método sensível a efeitos de cooperações das ligações e interações não homogêneas. É comumente utilizado quando os erros experimentais são insignificantes.

$$\frac{q_e}{C_e} = q_0K - Kq_e \quad (5)$$

Os desvios da idealidade do modelo proposto por Langmuir estão atribuídos principalmente a heterogeneidade da superfície que pode apresentar duas ou mais classes de sítios ativos, a diferença de calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção (Silva, 2010). Entretanto as equações de Langmuir se ajustam bem aos dados experimentais.

3.4.1.2 - Isoterma Freundlich

Freundlich, em 1907, quando propôs seu modelo de adsorção, foi um dos pioneiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, em um modelo empírico (Sousa, 2007; Curbelo, 2002; Moreira, 2008).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamadas (Ruthven, 1984; Gomes, 2011).

A expressão matemática que representa a isoterma de Freundlich é dada na Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde:

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg g^{-1})

K_F - Constante de capacidade de adsorção de Freundlich

C_e - Concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$ - Constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A Equação de Freundlich pode ser expressa na forma linearizada pela Equação (7).

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

O modelo de isoterma de Freundlich, não requer que a cobertura se aproxime de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. De acordo com a equação o valor de q tende a aumentar, à medida que o valor de C_e aumenta. Embora, fisicamente isto seja impossível para o processo de adsorção, deste modo, os dados experimentais que possuem valores elevados de C_e não são bem ajustados ao modelo de Freundlich. Diferente do modelo de Langmuir, nas isotermas de Freundlich a distribuição da energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, porém existem indícios experimentais que contestam essa teoria (Cooney, 1999; Nascimento *et al.*, 2014). Segundo Curbelo (2002), este modelo é normalmente a melhor representação teórica para dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida.

3.4.2 - Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato presentes na fase fluida são removidas em relação ao tempo. Este mecanismo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (Schneider 2008; Silva, 2010; Gomes, 2011; Nascimento *et al.*, 2014).

O processo de adsorção de um adsorbato em um sólido poroso envolve três etapas fundamentais (Schneider 2008; Nascimento *et al.*, 2014):

- Transferência de massa externa: as moléculas do adsorbato presentes na fase fluida são transferidas para a superfície externa do sólido poroso, através de um filme líquido que envolve a partícula;
- Difusão das moléculas do adsorbato nos poros: transferência de massa no interior do adsorvente até os sítios de adsorção;
- Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície do poro.

Em geral, a primeira etapa do processo de adsorção pode ser afetada pela concentração do soluto e pela velocidade de agitação. Uma vez que, o aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do adsorvente. Comumente, a segunda etapa é a determinante, principalmente em casos onde são utilizados materiais microporosos (Nascimento *et al.*, 2014).

3. Revisão bibliográfica

A velocidade de adsorção depende das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e da solução, ou seja, parâmetros como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros afetam a velocidade e, conseqüentemente, a cinética de adsorção (Schneider 2008; Silva, 2010; Nascimento *et al.*, 2014).

3.4.2.1 - Modelos cinéticos

Diferentes modelos cinéticos são utilizados para interpretar os dados experimentais, a fim de compreender a cinética de adsorção e a etapa limitante da velocidade. A seguir, serão destacados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

- **Modelo de pseudo-primeira ordem**

A expressão da velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren, baseada na capacidade dos sólidos é, comumente, expressa pela Equação (8) (Aksu, 2001; Özacar & Sengil, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Onde:

q_e - Quantidade do metal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t - Quantidade de metal adsorvida em função do tempo (mg g^{-1});

K_1 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t - Tempo (min).

Integrando a Equação (8) e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ obtém-se a Equação (9).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (9)$$

A Equação (9) linearizada, é utilizada para determinar os parâmetros cinéticos q_e e K_1 através do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t .

3. Revisão bibliográfica

Segundo Yuh-Shan (2004) a Equação (9) é a forma mais popular de expressar a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Gomes (2011), comenta que este modelo só representa bem os resultados nos primeiros instantes, em consequência dos ajustes estabelecidos para obtenção do modelo.

- **Modelo de pseudo-segunda ordem**

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve o comportamento cinético por toda a faixa de tempo durante o processo de adsorção. Este modelo baseia-se na capacidade de adsorção do solvente (Moreira, 2008; Aksu, 2001).

Conforme Ho & Mckay (1999) a equação do modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Onde:

q_t - Quantidade de metal adsorvido em função do tempo (mg g^{-1})

t - Tempo de adsorção

K_2 - Constante de equilíbrio de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

q_e - Quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

Integrando a Equação (10) conforme as condições de contorno para $t = 0$ quando $q_t = 0$ e $t = t$ quando $q_t = q_t$ tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (11)$$

Rearranjando a Equação (11), tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

3. Revisão bibliográfica

No modelo de cinética de pseudo-segunda ordem o gráfico de t/q_t versus t fornece uma equação linear, onde as constantes podem ser determinadas a partir do coeficiente angular e linear (Aksu, 2001; Ho & Mckay, 2000).

- **Difusão intrapartícula – Webber e Morris**

Conforme proposto por Webber e Morris (1963), quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Deste modo, a constante de difusão intrapartícula (K_d) pode ser determinada pela Equação (13) (Sousa Neto, 2012; Nascimento *et al.*, 2014).

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (13)$$

Onde,

q_t - Quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min);

K_d - Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$);

C - Constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1});

t - Tempo (min).

A partir da Equação (13), é possível obter os valores de K_d e C pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$, respectivamente. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo de Webber e Morris indica que se o seguimento de reta passa pela origem o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula (Ho *et al.*, 2003; Gomes, 2011).

3.5 - Estado da arte

Nas últimas décadas, em função da poluição dos sistemas aquáticos, causados pelo lançamento de metais pesados, o ambiente natural sofreu significativas alterações. Face a estes problemas várias pesquisas em todo mundo, têm sido desenvolvidas acerca da utilização de adsorventes naturais para a remoção dos íons de metais em águas residuais.

Benaissa & Elouchdi (2007) realizaram um estudo a fim de avaliar o potencial das folhas de girassol secas no processo de remoção dos íons de cobre em solução aquosa em um reator

3. Revisão bibliográfica

descontínuo com agitação. Neste trabalho verificou-se que o desempenho da adsorção foi afetado diretamente pelo tempo de contato, a concentração inicial do cobre, o pH da solução e a natureza do sal de cobre. Observou-se que a quantidade de íons de cobre removida pelas folhas secas de girassol aumentou com o aumento destes parâmetros em uma determinada hora. O modelo cinético que melhor descreveu o processo foi o de pseudo-segunda ordem e os dados experimentais de equilíbrio tiveram um melhor ajuste ao modelo de Langmuir. Este estudo experimental confirmou que as folhas secas de girassol podem remover íons de cobre a partir de soluções aquosas.

Aydin *et al.* (2008), investigaram a remoção de cobre (II) em solução aquosa por diferentes adsorventes, tais como cascas de lentilha (CL), trigo (CT), e de arroz (CA). O nível de equilíbrio de adsorção foi determinado como uma função do pH da solução, da temperatura, do tempo de contato, da concentração inicial do metal e da massa do adsorvente. A remoção máxima de cobre (II) ocorreu quando se tinha valores de $\text{pH} = 6$ e notou-se que com o aumento da temperatura havia também o aumento do percentual de remoção. Os dados de equilíbrio isotérmico podem ser descritos segundo os estudos pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH), e entropia (ΔS) foram calculados para prever a natureza do processo de adsorção. A cinética e os fatores que controlam o processo de adsorção também foram estudados. De acordo com a avaliação verificou-se que a eficiência é diferente para cada tipo de adsorvente natural e segue a seguinte ordem $\text{CT} > \text{CL} > \text{CA}$. Os resultados mostram que os adsorventes que têm um valor econômico muito baixo podem ser utilizados de forma eficaz para a remoção de íons de Cu (II), em sistemas aquosos para efeitos de limpeza ambiental.

Khoramzadeh *et al.* (2013), investigaram a adsorção de íons de mercúrio de soluções aquosas no bagaço da cana tratada com NaOH e HCl. Para o estudo foi investigado o pH da solução, tempo de contato e temperatura. Com base nos resultados foi visto que o pH da solução é o parâmetro mais importante do processo de adsorção, e que o processo de adsorção dos íons de mercúrio é favorecido quando ocorre um aumento da temperatura de 30 para 50 °C nos primeiros minutos. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram usados para descrever os dados cinéticos, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor descreveu o processo. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados por modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, e que de acordo com os resultados ambos os modelos apresentam um bom ajuste aos dados. Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos químicos adicionais do bioadsorvente por NaOH e HCl, não tiveram nenhum efeito

3. Revisão bibliográfica

significativo sobre a capacidade de absorção. O estudo concluiu que o bagaço da cana possui uma alta capacidade de adsorção dos íons de mercúrio em solução aquosa.

Njoku (2014), estudou o potencial da casca de cacau como um bioadsorvente para a remoção de Zn (II) em um sistema descontínuo. Neste estudo observou-se que o processo de adsorção foi afetado pelo tempo de contato, a concentração inicial de Zn (II), a temperatura e o pH da solução. A adsorção ocorreu relativamente rápida e verificou-se que é um processo espontâneo e endotérmico. O equilíbrio de adsorção foi melhor descrito pela isoterma de Freundlich. Este estudo identificou que a casca do cacau pode ser usada como um bioadsorvente eficaz para remoção de Zn (II) em solução aquosa.

Kong *et al.* (2014), realizaram um estudo comparativo para analisar a viabilidade do pericarpo lichia natural e modificado para a remoção de Cu (II) a partir de soluções aquosas. Os efeitos dos parâmetros operacionais, tais como o pH, a massa do adsorvente, e o tempo de contato para remoção de Cu (II) foram investigados utilizando ensaios de adsorção em batelada. As isotermas de equilíbrio de adsorção, a cinética e a termodinâmica foram estudadas para caracteriza o processo de adsorção. Foram também realizados ensaios de lixiviação para avaliar o potencial risco de contaminação do pericarpo de lichia natural e modificado para os sistemas aquosos. Especificamente, foram analisados o carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), e fósforo total (PT) lixiviado do LP e MLP. A adsorção máxima de Cu (II) para o adsorvente modificado ocorreu nas condições em que o pH era 6,0, a massa do adsorvente 10g/L, e o tempo de contato de 60 minutos. Observou-se que o processo de adsorção de Cu (II) em pericarpo de lichia natural e modificado foram bem representados por ambas as isotermas de Langmuir e Freundlich, a cinética de adsorção para a lichia modificada foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Para ambos os adsorventes a adsorção exotérmica, embora espontânea para o pericarpo de lichia modificado, e não espontânea para o pericarpo de lichia natural. Observou ainda que o pericarpo modificado apresentou uma capacidade de adsorção cerca de 2,7 veze maior que o pericarpo natural. Além disso, em comparação com pericarpo de lichia natural, os valores de lixiviação de COT, NT, e PT da do pericarpo modificado foram significativamente reduzidas por uma percentagem de 27,0%, 90,3%, e 35,3%, respectivamente. Estes resultados indicaram que a modificação de adsorventes com base em agro-resíduos só pode melhorar a capacidade de adsorção dos íons de metais, mas também diminuir significativamente o risco de contaminação de sistemas aquáticos.

Chand *et al.* (2014), avaliaram os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrio do processo de remoção de íons de cádmio (Cd^{2+}) da água usando o bagaço da maçã como adsorvente antes e depois da modificação química com anidrido succínico. Observou-se que

3. Revisão bibliográfica

após a modificação química o bagaço da maçã aumentou sua área superficial em cerca de 18% e se mostrou 50 vezes mais eficiente que o bagaço sem o tratamento. A equação da isoterma de Langmuir foi a mais adequada aos dados experimentais que a de Freundlich tanto para o bagaço in natura quanto para o modificado. O processo de adsorção para íons de cádmio (Cd^{2+}) segue uma cinética de pseudo-segunda ordem para ambos os tipos de bagaços. Os valores de ΔH° indicam que a adsorção foi exotérmica e endotérmica para o bagaço in natura e o bagaço modificado, respectivamente. Observou-se ainda que o bagaço de maçã modificado pode ser reutilizado por até três ciclos com uma eficiência de remoção de 76,6%, enquanto que a eficiência do bagaço in natura diminuiu significativamente após um único ciclo. As vantagens econômicas e ambientais da reciclagem e reutilização faz do bagaço da maçã modificado uma opção atraente para o tratamento de um efluente contaminado com o cádmio (Cd^{2+}).

Khokhar & Siddique (2015), estudaram a capacidade de bioadsorção das folhas de *Melia azedarach* L. tratadas quimicamente para remoção de Pb (II) e Fe (II) em soluções aquosas. Nesse estudo foi obtido um percentual de remoção de mais de 95%. Os experimentos mostraram que a remoção de Pb (II) e Fe (III) tratados com NaOH e HCl era dependente do pH da solução, da massa do adsorvente, da velocidade de agitação, do tamanho da partícula do adsorvente, do tempo de contato e da concentração inicial dos íons dos metais. O modelo cinético de que melhor descreveu o processo de remoção foi o de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio de adsorção foram melhor representados pela isoterma de Langmuir. Com base nos dados da pesquisa pode-se concluir que as folhas de *Melia azedarach* L. tratadas quimicamente com NaOH e HCl foram bioadsorventes eficientes para remoção de Pb (II) e Fe (III) a partir de águas residuais.

Ali *et al.* (2016), investigaram o potencial da casca de romã derivada de atividades industriais locais para remoções de íons de Cu (II). A caracterização do bioadsorvente foi realizada por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas TG/DTA, titulação de Boehm e ponto de carga zero. Este estudo mostra também que a capacidade de adsorção é dependente de concentração inicial metal, tempo de contato, e o pH da solução de metal. O processo de adsorção é rápido e atinge o equilíbrio após 2 h de contato com um consumo máximo de metais nos 30 primeiros minutos. Verifica-se que os dados de equilíbrio foram melhor representados pela isoterma de Langmuir, o processo cinético segue um modelo de pseudo-segunda ordem, o estudo termodinâmico é classificado como um processo endotérmico. Diante destes estudos a casca da romã parece ser um bioadsorvente promissor para remoção de Cu (II), tendo em vista que é um material de baixo custo.

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA

4. Metodologia

4.1 - Materiais

4.1.1 - Obtenção dos pós das folhas do cajueiro e da carnaúba

O pó da folha da carnaúba (*copernicia prunifera*,) e o pó da folha do cajueiro vermelho (*anacardium occidentale*) empregados como adsorventes no desenvolvimento deste trabalho são oriundos do município de Jardim de Piranhas, interior do Estado do Rio Grande do Norte - Brasil. Os materiais bioadsorventes tiveram seu potencial de adsorção avaliados individualmente. A Figura 2 mostra o pó das folhas do cajueiro (a) e da carnaúba (b).

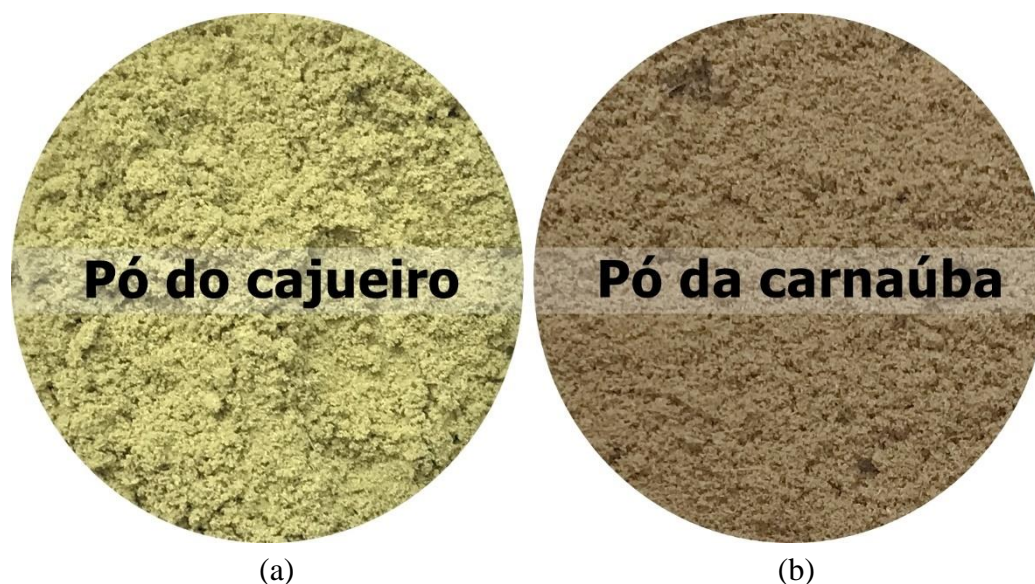


Figura 2 – Pó das folhas do cajueiro vermelho (a) e o pó das folhas da carnaúba (b).

Os pós foram obtidos mediante ao beneficiamento das folhas. Para as folhas do cajueiro o processo consistiu em: coleta das folhas, secagem natural, moagem, lavagem e secagem em estufa. Após coletadas, as folhas foram secas naturalmente durante oito dias consecutivos, visando a redução da umidade inicial de 85% para valores em torno de 15% a 20%, com a finalidade de facilitar o processo de moagem. Em seguida, essas folhas foram submetidas ao processo de moagem em um moinho de facas e, posteriormente, o pó resultante deste beneficiamento, foi lavado com água destilada e seco em estufa à 50 °C durante 24 horas. Um processo semelhante foi realizado nas folhas da carnaúba. Da folha da carnaúba foi retirada inicialmente a cera, posteriormente, as folhas foram moídas em um moinho de facas e

4. Metodologia

transformadas em um pó com a finalidade de aumentar a área superficial e, conseqüentemente, favorecer o processo de adsorção. Após esse processo o pó foi lavado com água destilada com intuito de remover as possíveis impurezas presentes. Em uma etapa seguinte o material foi seco em uma estufa de circulação de ar a 50 °C durante 24 horas.

As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente em recipientes fechados para garantir que ambos os pós não adquirissem umidade até o momento das análises.

4.1.2 - Adsorbato

O adsorbato utilizado deste trabalho foi o Cobre (Êxodo científica), em razão da sua vasta utilização pelas indústrias. Na Tabela 7 estão apresentadas as principais propriedades físico-químicas do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do cobre.

Propriedades	Resultados
Pureza	> 98,25%
Cobre (Cu)	> 25%
Ferro (Fe)	< 500,00 mg/kg
Chumbo (Pb)	< 30,00 mg/kg
Cádmio (Cd)	< 5,00 mg/kg
Arsênio (As)	< 12,00 mg/kg
Mercúrio (Hg)	< 0,10 mg/kg
Dioxinas e furanos	< 1,00 ng
PCB's	< 0,50 ng
Insolúveis	< 0,01%
pH	> 2,50
Peso específico	> 1,149 g/cm ³
Umidade	< 2,00%
Peso molecular	249,68

Fonte: Adaptado Êxodo Científica

4.1.3 - Soluções

As soluções padrão em estudo foram preparadas no dia da sua utilização. Inicialmente os sais foram pesados em uma balança analítica, da marca Shimadzu modelo AUW220D, e posteriormente dissolvidos em água deionizada. As soluções utilizadas nos ensaios de remoção foram preparadas por diluição da solução padrão em água deionizada.

4. Metodologia

4.1.3.1 Solução de cobre

Foi preparada uma solução de estoque de 200 mg L⁻¹ de cobre a partir do reagente sulfato de cobre CuSO₄·5H₂O com 98% de pureza, Êxodo científica. Esta solução foi guardada em um frasco até utilização.

4.1.3.2 - Solução para o ajuste do pH

Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções 0,01N, 0,1N e 1N de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Estas soluções de estoque foram preparadas a partir de reagentes P.A.

4.2 - Métodos

A Figura 3 apresenta, de forma simplificada, as etapas do desenvolvimento dessa pesquisa.

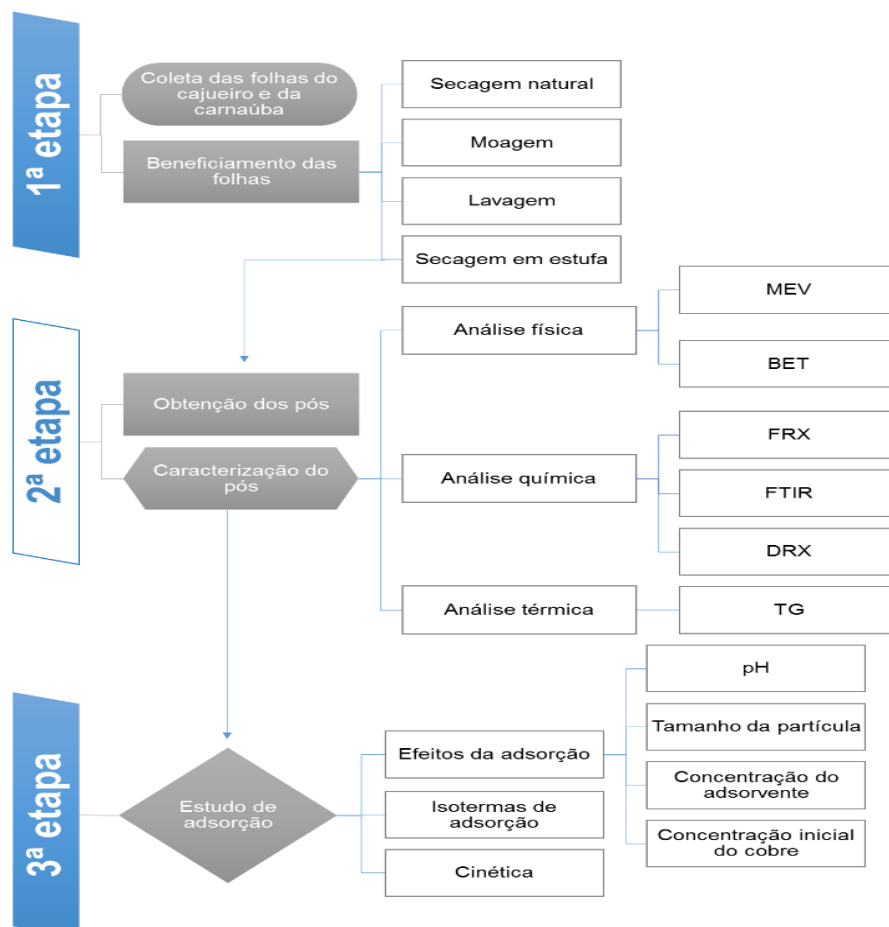


Figura 3 – Fluxograma geral do programa experimental.

4. Metodologia

4.2.1 - Caracterização do adsorvente

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimétrica (TG), adsorção física de nitrogênio (método de BET), fluorescência de raio -X (FRX), difração de raio-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas nos pós das folhas de cajueiro e carnaúba *in natura*.

4.2.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das amostras do pó do cajueiro e do pó da carnaúba foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo TM-3000 da marca Hitachi. A fim de metalizar as amostras foi depositada uma fina camada de ouro. Esse estudo foi realizado em uma faixa granulométrica de 0,10 a 0,07 mm.

4.2.1.2 - Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em ambos os materiais, com o intuito de verificar suas estabilidades térmicas, visto que, para processos de adsorção a temperatura é uma variável que tem influência.

As análises termogravimétricas deste estudo foram realizadas no equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60. As curvas termogravimétricas foram obtidas mediante ao aquecimento da amostra em um porta-amostra de alumina, na faixa de temperatura entre 0 a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂. A massa do cajueiro e da carnaúba utilizada foi de 4,95 e 4,10g, respectivamente.

4.2.1.3 - Adsorção física de nitrogênio (Método de BET)

Neste ensaio foram determinadas as áreas superficiais dos materiais lignocelulosicos, a partir da adsorção física do nitrogênio sobre os materiais pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O procedimento experimental foi realizado no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020.

O método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) é um dos mais antigos métodos de caracterização, e consiste na medida da adsorção física de um gás inerte (geralmente N₂). Desta maneira, obtém-se, através da isoterma de BET, a área específica do material, que é uma

4. Metodologia

informação importante no que tange a atividade e a seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desta forma a área acessível à impregnação dos sais (Gomes, 2011).

4.2.1.4 - Fluorescência de raios-x (FRX)

A fluorescência de raios-x (FRX) segundo Gomes (2011), é um método de análise da constituição química de sólidos e líquidos. Este é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica a identificação de praticamente todos os elementos. As análises foram realizadas utilizando espectrômetro por FRX modelo EDX-720 da marca Shimadzu, em uma atmosfera a vácuo e desenvolvido o método semi-quantitativo.

4.2.1.5 - Difração de raios-x (DRX)

As análises de difração de raios-x foram realizadas em ambos os adsoventes vegetais utilizando o difratômetro de raio-x modelo DRX-6000 da marca Shimadzu. As amostras foram submetidas as seguintes condições de análise: radiação $K\alpha$ de cobre, voltagem de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA.

4.2.1.6 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises dos grupos funcionais dos pós das folhas do cajueiro e da carnaúba, foram realizadas em um espectrofotômetro na região do infravermelho por transformada de Fourier da Bio-Raid, através do equipamento modelo FTS-3000-MX da marca Excalibur Series. Os espectros vibracionais foram obtidos na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Esta técnica consiste de uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. No instante em que a luz é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem a espectros que ocorrem mais ou menos na mesma frequência.

4.2.2 - Estudo de Adsorção

4.2.2.1 - Ensaio de remoção dos íons de cobre

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada utilizando uma incubadora da marca Nova Ética com controle de temperatura e agitação. O sistema composto de 50 mL

4. Metodologia

da solução do metal (concentração inicial de 50 mgL^{-1}) e aproximadamente 0,5 g de massa do adsorvente, foi mantido sob agitação, pH e temperatura constante de 150 rpm, 5,5 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, durante um período de 60 minutos. Posteriormente a este processo as amostras foram submetidas à filtração à vácuo, com a finalidade de separar o bioadsorvente carregado com os íons de metais da solução do filtrado, que em seguida foi analisado no espectrofotômetro de absorção atômica, a fim de avaliar a quantidade de metal ainda presente no corpo líquido.

- **Efeito do tamanho da partícula**

Para estudar o efeito da variação do tamanho de partícula dos bioadsorventes foram realizados experimentos mantendo-se constante o pH, a concentração inicial e o volume da solução, a massa do adsorvente, e a temperatura e velocidade do sistema. O tamanho de partícula foi estudo em cinco faixas granulométricas: 0,60-0,30; 0,30-0,21; 0,21-0,15; 0,15-0,10 e 0,10-0,07 mm.

- **Efeito da concentração do adsorvente**

O efeito da concentração do adsorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para as concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 20 g L^{-1} em ambos os adsorventes. Para tal, foram mantidos constantes a concentração do adsorbato, volume da solução, a velocidade de agitação, temperatura, o tempo de contato, o pH e o tamanho de partícula entre 0,10 a 0,07.

- **Efeito do pH**

Nesse experimento foi avaliada a capacidade de adsorção do pó das folhas (carnaúba e cajueiro) em relação a variação do pH em uma faixa de 3,0 a 10,0. A concentração inicial do metal na solução e a massa do adsorvente foram mantidas constante. Foram usadas sempre que necessárias soluções de NaOH e HCl para o ajuste de pH.

- **Efeito da concentração inicial do adsorbato**

Para avaliar a influência da concentração inicial dos íons cobre na capacidade de adsorção das folhas do cajueiro e da carnaúba, foram utilizadas diferentes concentrações iniciais

4. Metodologia

do cobre: 10, 30, 60, 90, 120 e 150 mg L⁻¹. Durante o experimento foram mantidos constantes a massa do adsorvente, temperatura, velocidade de agitação, o tempo de contato e o pH.

4.2.2.2 - Isotermas de adsorção

Para o estudo de equilíbrio foram avaliadas as isotermas em concentrações de 10 a 150 mg L⁻¹ de cobre. Em síntese, o procedimento experimental constitui-se em preparar soluções de diferentes concentrações (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 mg L⁻¹) do adsorbato, e coloca-las em contato direto com uma massa fixa do adsorvente (aproximadamente 0,5 g) sob agitação de 150 rpm durante um tempo médio de 60 minutos, para que cada sistema venha a atingir o tempo de equilíbrio de adsorção. Posterior a esta etapa, as amostras passaram por um processo de filtração à vácuo, e só depois foram analisadas as quantidades de cobre ainda presente no corpo líquido. A razão massa de adsorvente pela quantidade de solução estudada foi de 10 g L⁻¹ o estudo foi realizado nas temperaturas de 25, 30, 40, 50 °C.

O equipamento utilizado nestes ensaios de banho finito foi a incubadora da marca Nova Ética com controle de temperatura e agitação. Os modelos que foram avaliados a partir das isotermas de adsorção foram o de Langmuir e o de Freudlich.

A concentração dos íons de cobre adsorvido sobre a superfície do adsorvente foi determinada utilizando o balanço de massa do adsorbato, apresentado na Equação (2) (item 2.4.1.1).

4.2.2.3 - Cinética de adsorção

Com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorbato nos adsorventes foi realizado um estudo cinético. O método consiste em colocar aproximadamente 0,5 g do adsorvente em contato com 50 mL da solução a uma concentração de 50 mg L⁻¹ do adsorvente (cobre) sob agitação de 150 rpm e temperatura constante de 30 °C. Em uma etapa seguinte foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo de 0,5, 1, 2, 5, 20, 25 e 30 minutos. Posteriormente as alíquotas foram filtradas e analisadas para que pudesse obter a variação na composição do líquido com o tempo.

Para calcular a eficiência de adsorção foi utilizada a Equação (14), descrita a seguir:

4. Metodologia

$$\%R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

$\%R$ - Percentual de remoção

C_0 - Concentração inicial (mg L^{-1})

C - Concentração de equilíbrio (mg L^{-1})

CAPÍTULO V
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5.1 – Caracterização dos bioadsorventes

5.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O pó das folhas do cajueiro e da carnaúba, ambos com granulometria entre 0,10 mm a 0,075 mm, foram analisados utilizando a técnica de caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o intuito de verificar as características morfológicas e de superfície dos materiais adsorventes (Figura 4).

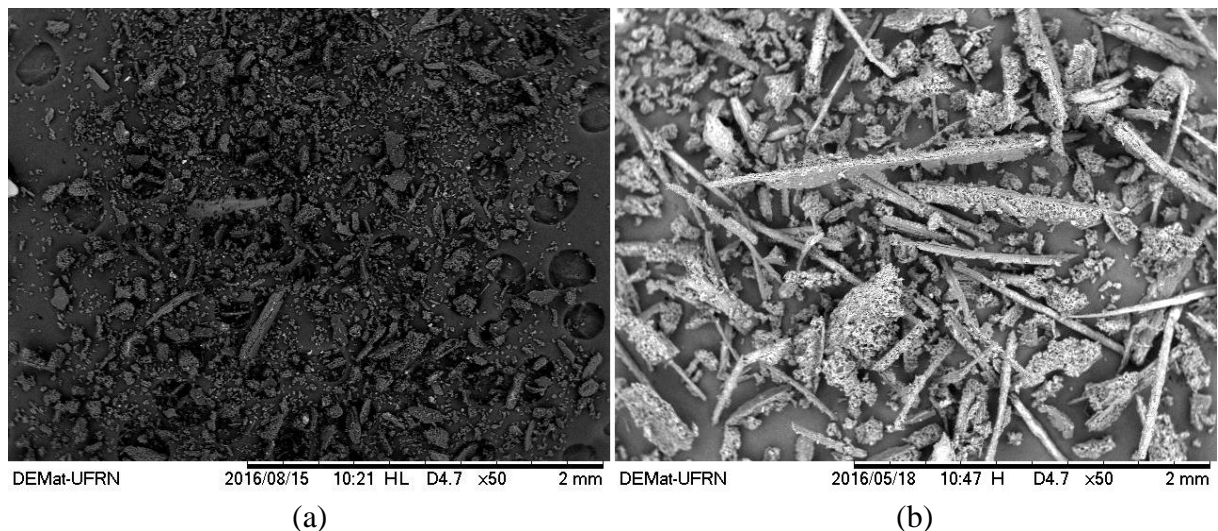


Figura 4 – Microscopia dos bioadsorventes, sendo (a) do cajueiro e (b) da carnaúba com ampliação de 50x.

Quanto à forma dos adsorventes, é possível observar nas microscopias que ambos, em geral, apresentam uma variedade de formas. A morfologia do pó do cajueiro (Figura 4 a) e do pó da carnaúba (Figura 4 b) indica que o processo de moagem desintegra parcialmente as fibras. Esse mesmo resultado foi observado por Ramos *et al.* (2015), quando estudaram o processo de adsorção de íons metálicos utilizando o bagaço da cana como adsorvente e por Moreira (2008), ao utilizar o bagaço do pendulo de caju como adsorvente para remoção de metais em efluente aquoso.

A Figura 5 (a) e (b) ilustra, com uma ampliação de 200x, a superfície do pó das folhas do cajueiro e da carnaúba, respectivamente. Pode-se observar que os materiais são bastante porosos e apresentam uma superfície completamente irregular, além de uma variada

5. Resultados e discussão

distribuição de tamanho de partículas, caracterizando a grande heterogeneidade dos materiais. Nos estudos realizados por Ferreira *et al.* (2015), no bagaço da cana também foram observados resultados similares.

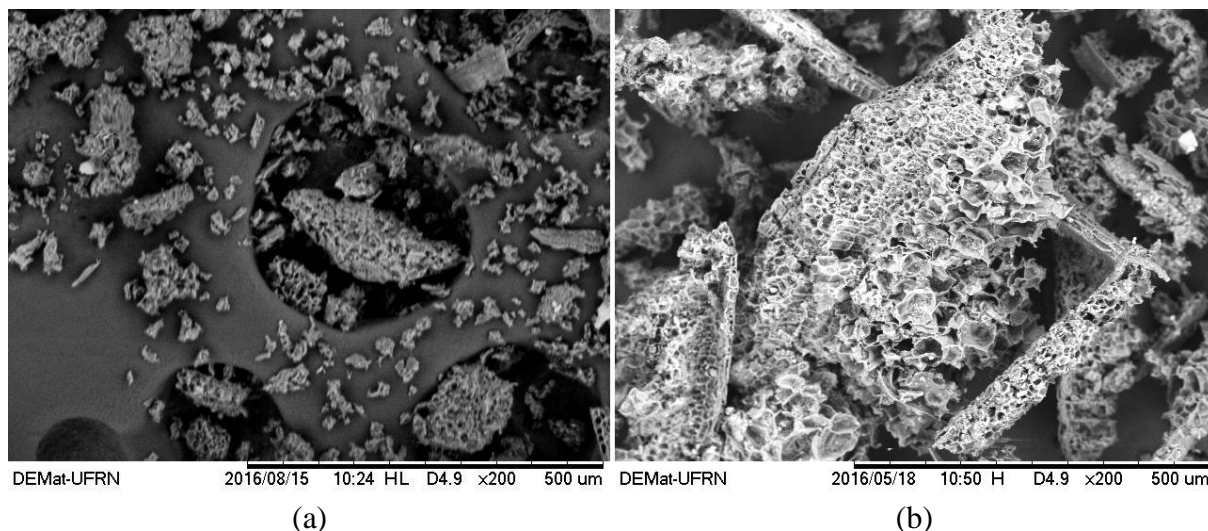


Figura 5 – Microscopia dos bioadsorventes, sendo (a) do cajueiro e (b) da carnaúba com ampliação de 200x.

Tarley e Arruda (2004), citam que a morfologia desses materiais pode facilitar o processo de adsorção metais e corantes, devido a superfície irregular das folhas, assim, torna possível a adsorção do adsorbato nas diferentes partes desses materiais.

5.1.2 - Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas são imprescindíveis na caracterização dos materiais, pois fornecem informações valiosas sobre a estabilidade térmica do material. Nas Figura 6 e 7 estão representadas as curvas TG e suas respectivas derivadas (DTG), dos bioadsorventes estudados.

De acordo com as Figuras 6 e 7, é possível observar que as curvas termogravimétricas para o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba apresentam perfis semelhantes, com poucas variações de perda de massa.

Em relação ao pó das folhas do cajueiro (Figura 6), observa-se que a perda de massa tem início entre à temperatura de 48 e 101 °C e pode ser atribuída a desidratação do sólido, ou a perda de água absorvida na superfície do material. Essa primeira etapa representa uma perda de massa de aproximadamente de 8,73%. Posterior ao processo de desidratação sofrido pelo

5. Resultados e discussão

material, observa-se um segundo evento de menor intensidade até a temperatura de 176 °C, cuja perda de massa foi de 1,99%, possivelmente, atribuída a lignina. Entre as temperaturas 176 e 351 °C, verifica-se a maior perda massa do material, nessa etapa a perda é de cerca de 44,7% atribuída, principalmente, a decomposição da hemicelulose.

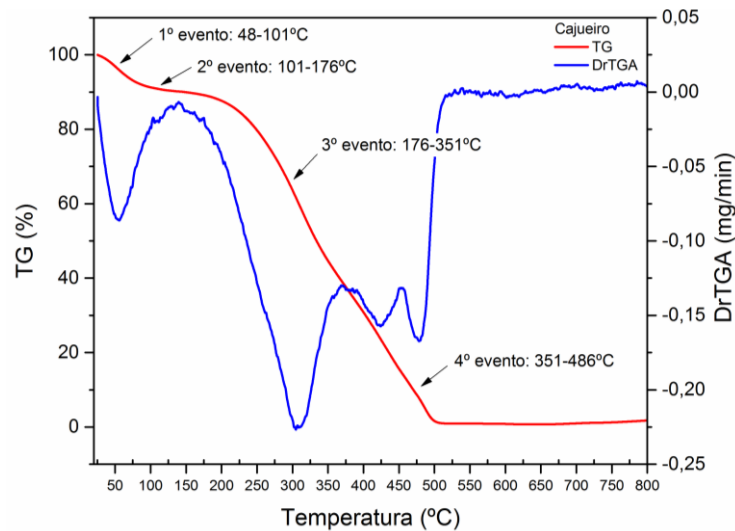


Figura 6 – Curvas de análises termogravimétricas e DTG do pó das folhas do cajueiro.

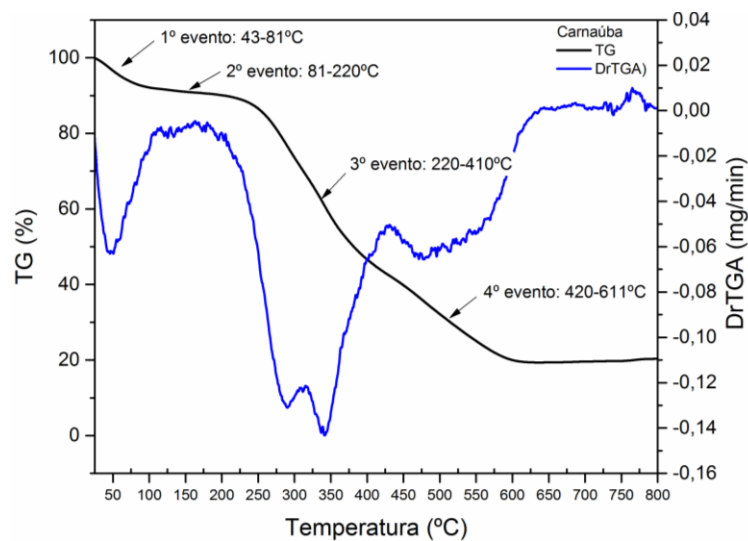


Figura 7 – Curvas de análises termogravimétricas e DTG do pó das folhas da carnaúba.

Por fim, a quarta perda de massa, observada entre 351 e 486,7 °C, foi de aproximadamente 39,3%. Este evento de perda de massa está associado, provavelmente, a decomposição da celulose. Através do estudo das curvas termogravimétricas para o pó das folhas da carnaúba (Figura 7), são observados quatro eventos, sendo o primeiro entre 43,8 e 81,6 °C, atribuído a umidade do material e com perda de massa de aproximadamente 6,8%. De

5. Resultados e discussão

81,61 a 220,46 °C a perda de massa foi de 3,82% indicando, possivelmente, o início da decomposição da lignina. O terceiro evento observado quando a temperatura estava entre 220,4 e 409,9 °C, obteve perda de massa de 44,3% atribuída, provavelmente a decomposição da celulose e hemicelulose. O último evento pode ser observado entre 409,9 e 611,4 °C. Quando a temperatura é superior a 400 °C espera-se que quase toda a celulose tenha se decomposto. Para este evento, a perda de massa foi de 25,46% e está atribuída a decomposição da lignina (Fernandes, 2011; Goés, 2013; Han *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2007; Tserki *et al.*, 2005).

5.1.3 - Adsorção física de nitrogênio (método BET)

As análises da área superficial dos bioadsorventes foram realizadas a partir da adsorção física do nitrogênio sobre os materiais pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os resultados obtidos para ambos os bioadsorventes estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Área superficial dos bioadsorventes obtida através do método de BET.

Adsorvente	Área Superficial (m ² /g)
Pó do cajueiro	4,826
Pó da carnaúba	5,562

Comparando-se os resultados obtidos observa-se, que a área superficial do pó das folhas da carnaúba é superior à obtida para o pó das folhas do cajueiro. Segundo Demirbas (2008), em geral, os bioadsorventes lignocelulósicos *in natura*, como é o caso dos materiais estudados neste trabalho, não apresentam uma área superficial elevada e acredita-se que as ligações dos íons metálicos com o bioadsorvente sejam realizadas através dos grupos funcionais químicos.

Estudos mostram (Khoramzadeh *et al.*, 2013; Ali *et al.*, 2016), que com a modificação dos bioadsorvente é possível aumentar a área superficial e, espera-se, que conseqüentemente, a adsorção. No entanto, um material com uma área superficial elevada não implica que toda esta área esteja destinada para o processo de adsorção, uma vez que, fatores como o impedimento estérico e sítio não específico para o adsorbato possam limitar o uso do material. Em alguns casos, é possível observar que as modificações na superfície do material podem obstruir os poros, reduzindo a área superficial (Nascimento *et al.*, 2014).

5. Resultados e discussão

5.1.4 - Fluorescência de raios-x (FRX)

O ensaio de fluorescência de raios-x (FRX) foi realizado com o intuito de identificar e determinar os elementos químicos presentes nos adsorventes utilizados nesse trabalho. Os dados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentual dos elementos químicos presentes nos bioadsorventes

Elementos	% Folhas do cajueiro	% Folhas da carnaúba
K	32,41	3,32
Si	4,86	28,35
Ca	22,00	13,39
Fe	5,39	4,69
Na	2,12	-
S	1,47	2,30
Mg	0,84	-
Al	-	0,89
P	0,59	0,27
Ti	-	0,31
Zn	-	0,08
Mn	0,32	0,67
Sr	-	0,14
Ni	-	0,09
Sc	1,0	-

Os resultados mostram que a composição química do pó das folhas do cajueiro e da carnaúba são semelhantes. A presença desses elementos nos pós estudados, deve-se possivelmente, a utilização de fertilizantes (S e K) e as próprias características do solo (Si, Ca, Fe e Na) e das folhas (S) (Moreira & Seo, 2016).

De acordo com os elementos e o percentual de cada um deles, é possível observar que o pó das folhas do cajueiro é rico em potássio (K), cálcio (Ca) e com um considerável percentual de ferro (Fe), outros elementos são encontrados em menores quantidades. O pó das folhas da carnaúba possui em sua composição, principalmente, silício (Si), cálcio (Ca) e uma considerável quantidade de ferro (Fe), além, de pequenas porcentagens, de outros elementos.

5.1.5 - Difração de raios-x (DRX)

Os difratogramas do pó do cajueiro e da carnaúba estão apresentados na Figura 8. Os resultados das análises em ambos os pós, indicaram a presença de picos de baixa intensidade, em aproximadamente 21,32° (ângulo 2θ) referente a região cristalina da celulose. Em materiais

5. Resultados e discussão

lignocelulosicos, a cristalinidade é significativamente influenciada devido a sua composição (Guilherme, 2014). Xu *et al.* (2007) demonstram que o bagaço de cana não tratado, material semelhante ao estudado neste trabalho, apresenta baixa cristalinidade, em função da amorficidade da lignina e hemicelulose.

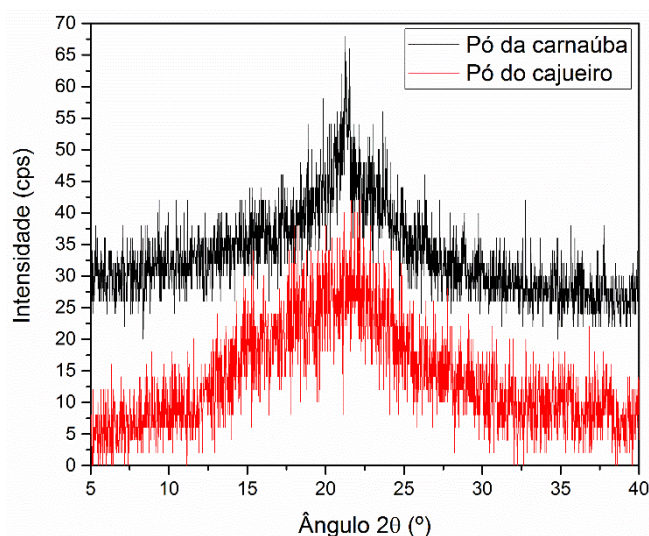


Figura 8 – Difrátogramas do pó das folhas de cajueiro e carnaúba.

A cristalinidade é um parâmetro importante para a acessibilidade da água e dos íons metálicos aos sítios internos. Estudos mostraram que a diminuição da cristalinidade resulta na melhoria significativa das propriedades de adsorção (Kurita & Sannan, 1979 *apud* Leite *et al.*, 2005). Normalmente, os materiais adsorventes são sólidos amorfos (Aguiar *et al.*, 2002).

5.1.6 - Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o propósito de identificar a presença dos principais grupos funcionais contidos nas estruturas das biomassas lignocelulósicas em estudo. As Figuras 9 e 10 permitem visualizar as bandas de absorção do pó das folhas do cajueiro e da carnaúba, respectivamente.

Na literatura diversos autores (Xu *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2007; Moreira, 2008; Vieira *et al.*, 2009; Brígida *et al.*, 2010; Fernandes *et al.*, 2011; Goés, 2013; Guilherme, 2014; Gonçalves *et al.*, 2014) citam perfis de transmitância para materiais lignocelulósicos semelhantes aos estudados neste trabalho. Pode-se observar no espectro de absorção das folhas de cajueiro (Figura 9) picos com comprimento de onda em 3305 cm^{-1} , geralmente, relacionado a presença de grupos (O-H); em 2920 cm^{-1} , característico do estiramento de grupos (C-H) da celulose,

5. Resultados e discussão

hemicelulose e lignina; em 1630 cm^{-1} atribuídos a grupos (C=O) de ácido carboxílico, cetonas, aldeídos, éster e carbonilas; e em 1029 cm^{-1} atribuído a grupos (C-O) de álcool. A ausência de picos na região de comprimento de onda $1370\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$, em geral, remete a uma estrutura simétrica e deformação assimétrica da celulose e hemicelulose, indicando que a celulose e hemicelulose estão mais expostas na superfície da fibra.

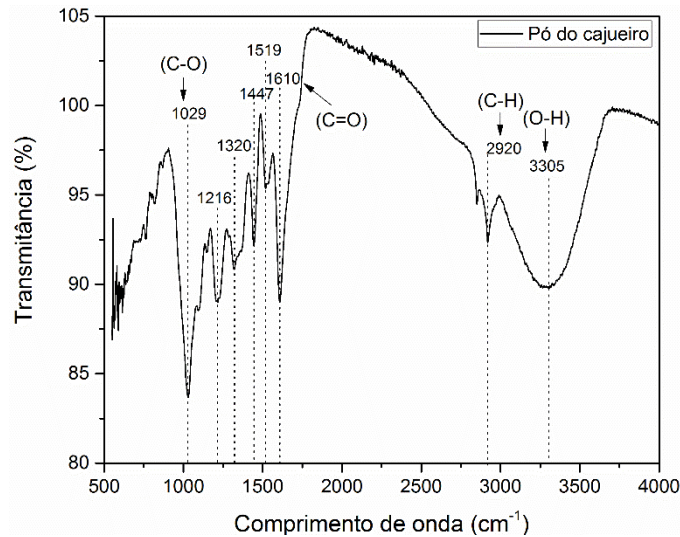


Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o pó da folha do cajueiro.

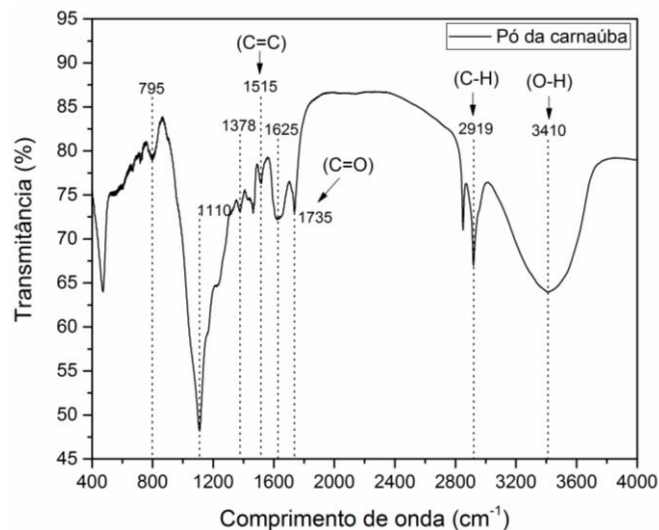


Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a folha da carnaúba.

No espectro das folhas da carnaúba (Figura 10), é possível observar que, no comprimento de onda 3410 cm^{-1} , ocorre a deformação axial da ligação (O-H) de grupos hidroxila; em 2919 cm^{-1} deformação axial da ligação (C-H), relacionada a grupos metílicos e metilênicos presentes em materiais lignocelulósicos; em 1735 cm^{-1} um estiramento atribuído a

5. Resultados e discussão

carbonila (C=O) comuns em grupos cetonas, aldeídos e carboxilas; em 1625 cm^{-1} ocorre vibrações de núcleos aromáticos presentes nos componentes da lignina; em 1515 cm^{-1} atribui-se a ligações (C=C), existente em aromáticos; e em 1378 cm^{-1} deformação angular da ligação (C-H).

Os grupos funcionais presentes na superfície do pó de ambas as folhas são os principais responsáveis pela adsorção. Os grupos funcionais, tais como carboxila, hidroxila, carbonila, entre outros, facilitam a adsorção de metais pesados, uma vez que, os íons metálicos são atraídos pelos sítios ativos na superfície da partícula, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela união destes à superfície da partícula (Pino, 2005; Sousa, 2007).

5.2 - Estudo de adsorção

5.2.1 - Estudo do efeito do tamanho da partícula

O tamanho da partícula do adsorvente tem significativa influência no processo de adsorção. Conforme pode ser visto em vários estudos da literatura, a capacidade de adsorção para alguns metais é favorecida com a redução do tamanho de partícula, uma vez que, ocorre uma mudança no número de sítios ativos (Tarley & Arruda, 2004; Rao *et al.*, 2002). Para avaliar o efeito do tamanho de partícula na eficiência de remoção dos íons de cobre, foram realizados experimentos para várias faixas de granulometria e os resultados obtidos são apresentados na Figura 11. Os tamanhos de partículas para ambos os adsorventes variaram entre 0,60 a 0,075 mm.

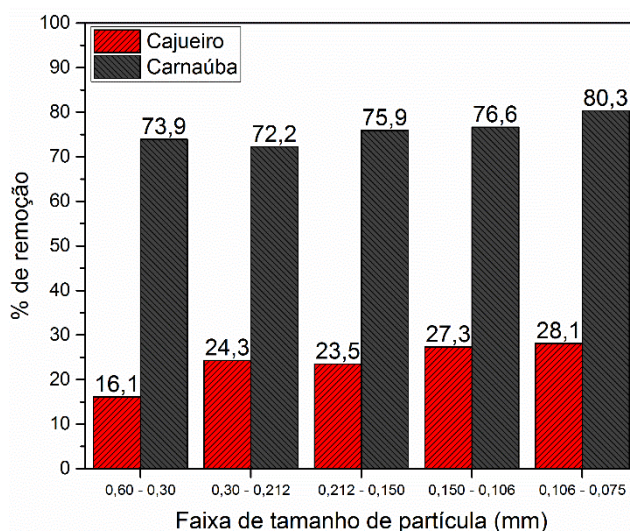


Figura 11 – Percentual de remoção dos íons Cu pelo pó das folhas do cajueiro e da carnaúba, $C_0 = 50\text{ mgL}^{-1}$, veloc.de agitação = 150 rpm, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, Cbiomassa = 10 gL^{-1} e $\text{pH} = 5,5$.

5. Resultados e discussão

De acordo com os resultados apresentados na Figura 11 observa-se, em geral, um aumento no percentual de remoção do íon metálico com a diminuição do tamanho das partículas, exceto para faixas entre 0,21-0,15 e 0,30-0,21 do pó do cajueiro e da carnaúba, respectivamente. Esse aumento deve-se, possivelmente, à relação de interação entre a área superficial e o tamanho molecular do íon metálico hidrolisado (Iftikhar *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os observados por Hossain *et al.* (2012). Ao investigarem a remoção de íons de cobre utilizando a grama de jardim para diferentes faixas granulométricas, também observaram que a capacidade de adsorção aumentou à medida que o tamanho de partícula do bioadsorvente diminuiu.

Segundo Tarley & Arruda (2004), quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção na superfície da partícula, verifica-se uma maior adsorção em partículas menores.

5.2.2 - Estudo do efeito da concentração do adsorvente

No processo de adsorção, a massa do adsorvente apresenta-se como um dos principais parâmetros para avaliação da capacidade de adsorção e remoção do adsorbato (Garg *et al.*, 2009). Para analisar o percentual de remoção dos íons de cobre e capacidade de adsorção das folhas do cajueiro e da carnaúba, foram realizados experimentos variando a dosagem dos adsorventes em 2, 4, 6, 8, 10 e 20 gL⁻¹, conforme pode-se observar nas Figuras 12 e 13.

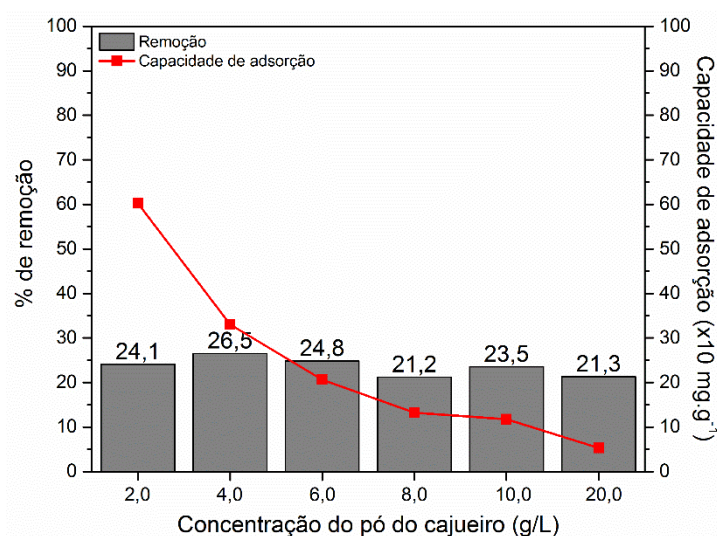


Figura 12 – Efeito da dosagem do pó das folhas de cajueiro sobre o desempenho de adsorção. C₀ = 50 mgL⁻¹, veloc. agitação = 150 rpm, T = 30° C, tamanho de part. 0,10-0,07 mm, e pH = 5,5.

5. Resultados e discussão

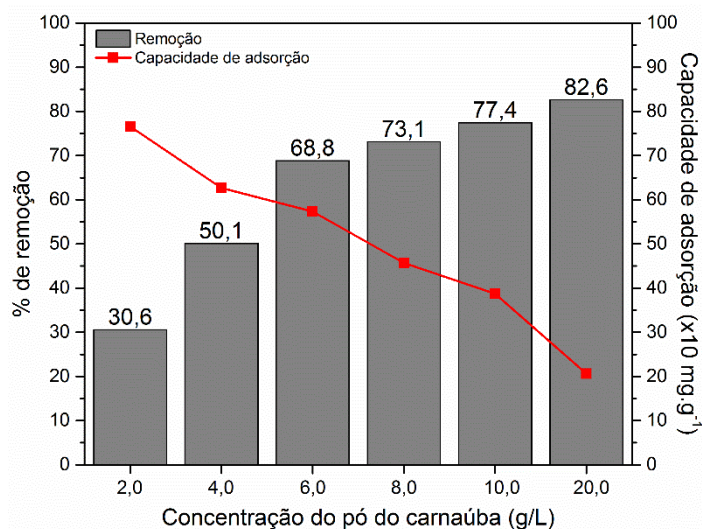


Figura 13 – Efeito da dosagem do pó das folhas de carnaúba sobre o desempenho de adsorção. $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$, veloc. agitação = 150 rpm, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, tamanho de part.=0,10-0,07 mm e pH = 5,5.

De acordo com os resultados apresentados, sobre o efeito da dosagem do pó das folhas de cajueiro (Figura 12), observou que o aumento da massa do adsorvente pouco influenciou no percentual de remoção dos íons de cobre, tal fato pode ser atribuído, possivelmente, à sobreposição dos locais de adsorção como resultado de aglomeração de partículas adsorventes (Garg *et al.*, 2007; Meneghel, 2013).

Sousa (2007), ao estudar a adsorção de metais pesados em efluente aquoso, utilizou o pó da casca do coco verde tratado e observou que para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} o aumento da dose de adsorvente teve um efeito praticamente insignificativo. Ainda conforme a Figura 12 é possível verificar que a capacidade de adsorção diminui à medida que aumenta a massa do adsorvente. Uma vez que, o aumento da massa resulta no aumento de poros desocupados na superfície do adsorvente.

Os resultados para efeito da dosagem do pó das folhas de carnaúba (Figura 13) mostraram que o aumento da massa resultou também no aumento do percentual de remoção dos íons de cobre presentes na solução. Esse aumento, do percentual de remoção, pode estar associado ao aumento da área superficial do adsorvente e a disponibilidade dos sítios ativos (Moreira, 2010). Resultado semelhante foi observado por Khokhar & Siddique (2015), quando avaliaram o efeito da dose das folhas de *Melia azedarach* L. no processo de remoção de Pb (II) e Fe (II). Os resultados revelaram que o valor do percentual de remoção aumentou com o aumento da quantidade de bioadsorvente, devido ao aumento da disponibilidade dos sítios ativos e da área superficial.

5. Resultados e discussão

De acordo com os resultados apresentados na Figura 13 é possível observar que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da massa do bioadsorvente, semelhantemente ao observado com as folhas do cajueiro.

5.2.3 - Estudo do efeito do pH

Na adsorção de metais pesados por biomassas o pH da solução é um dos fatores mais importantes do processo. Uma vez que, a especiação do metal na solução é dependente do pH e a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor (Esposito *et al.*, 2002; Loukidou *et al.*, 2003).

Para determinar a influência do pH no processo de biossorção foram realizados experimentos utilizando uma quantidade fixa dos adsorventes para diferentes valores de pH.

A Figura 14 apresenta a capacidade de adsorção do pó da folha de cajueiro e de carnaúba em função do pH para íons de cobre. Conforme mostram os resultados, o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento do valor do pH da solução em ambos os adsorventes estudados.

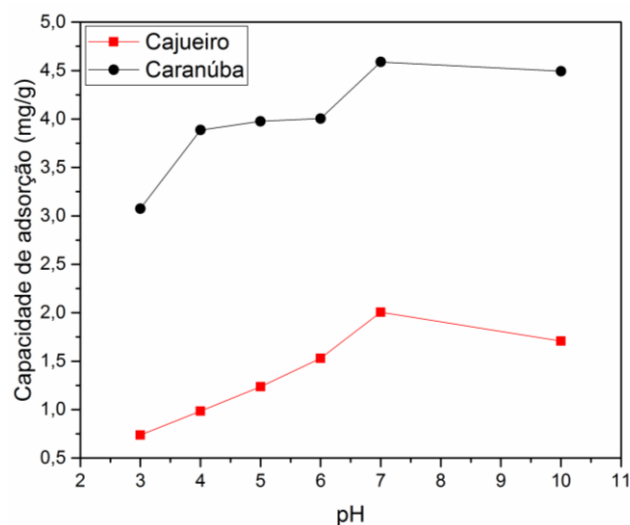


Figura 14 – Capacidade de adsorção do pó das folhas de cajueiro e carnaúba em função do pH para o cobre. Conc. cobre 50 mgL⁻¹, veloc. agitação = 150 rpm, Cbiomassa = 10 gL⁻¹, tamanho de part entre 0,10- 0,07 mm e T= 30 °C.

Os resultados da influência do pH no processo de biossorção utilizando o pó das folhas do cajueiro como adsorventes mostram um aumento na capacidade de adsorção para valores de pH entre 3 e 7. Após atingir pH igual a 7, observa-se que a capacidade de adsorção é reduzida, devido a precipitação dos íons de cobre na forma de hidróxidos. Em relação ao processo utilizando o pó das folhas de carnaúba como adsorventes pode-se observar que há um aumento

5. Resultados e discussão

na adsorção com a ascensão do pH, até atingir o valor de pH igual a 4, a partir desse valor a capacidade de adsorção permaneceu constante até pH 6. Para valores de pH acima de 7 a remoção dos íons de cobre começa a cair.

O pH pode afetar a solubilidade dos metais e a ionização dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Em pH alcalino, ocorre uma competição direta entre os íons do metal e os íons H^+ pelos sítios ativos da superfície do adsorvente. Os efeitos do pH podem também ser vistos pela associação e dissociação de alguns grupos funcionais presentes como as carboxilas. Uma vez que, em baixos valores de pH, a maioria dos grupos carboxilas não se encontram dissociados, não podendo ligar-se aos íons metálicos em solução (Yalcinkaya *et al.*, 2002; Chubar *et al.*, 2003; Sheng *et al.*, 2004; Pino *et al.*, 2006). A redução da capacidade de adsorção com valores altos de pH é, principalmente, consequência da formação de complexos de hidróxidos solúveis.

Esses resultados foram semelhantes aos reportados na literatura. Abdolali *et al.* (2014), estudaram a adsorção dos íons de cádmio, cobre, chumbo e zinco utilizando resíduos de chá, serragem, sabugo de milho e talo de uva como bioadsorventes. A partir da análise da alteração dos valores de pH (2-5,5), pode-se observar que houve uma elevação da capacidade de adsorção associada ao aumento do pH. Johnson *et al.* (2002), observaram o efeito do pH na remoção do cobre por cascas e pelotas de amendoim, no qual, as soluções de cobre foram avaliadas com valores de pH variando de 3 a 11. Os resultados obtidos por Johnson e colaboradores para ambos os adsorventes mostraram que aumento do pH cuminou com o aumento da adsorção, até valores de pH = 10. Para valores de pH acima de 10 os autores observaram que houve precipitação dos íons de cobre na solução.

5.2.4 - Estudo do efeito da concentração inicial do metal

Para avaliar o efeito da concentração inicial no processo de adsorção foram realizados experimentos em diferentes concentrações dos íons de cobre. A Figura 15 apresenta a quantidade de cobre adsorvida pelo pó das folhas de cajueiro e de carnaúba a partir de diferentes concentrações iniciais.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba apresentam comportamento semelhante. A quantidade de adsorção aumenta com o aumento na concentração inicial dos íons em solução. Conforme explica Srivastava *et al.*, (2006), a concentração inicial fornece a força motriz necessária para ultrapassar as resistências

5. Resultados e discussão

à transferência de massa do cobre entre a fase aquosa e fase sólida. O aumento da concentração inicial proporciona maior interação entre o cobre e os bioadsorventes.

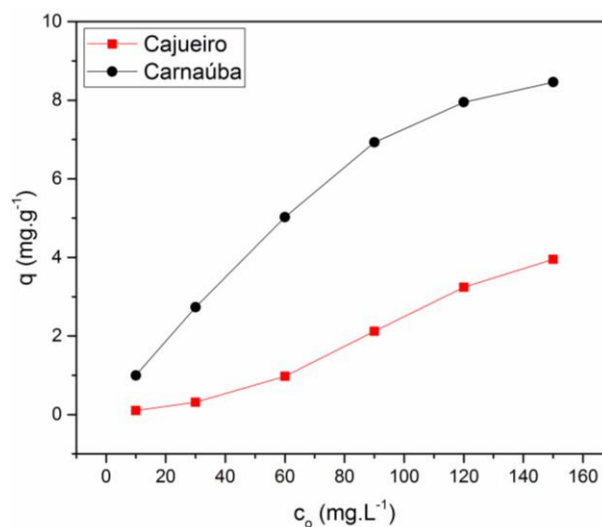


Figura 15 – Quantidade de cobre adsorvida pelo pó das folhas do cajueiro e da carnaúba (mg.g-1) em função da concentração inicial da solução de cobre (mg. L-1).

Silva (2013), ao estudar o emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos obteve resultados análogos ao desse trabalho. O autor observou que o aumento da concentração inicial resultava no aumento da quantidade adsorvida.

5.2.5 - Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção fornece informações importantes sobre um processo de separação por adsorção. Em geral, quando íons metálicos em solução aquosa são colocados em contato com o material adsorvente, as moléculas tendem a fluir do meio aquoso em direção a superfície do adsorvente, até que a concentração do soluto na fase fluida permaneça constante (Feng *et al.* 2011; Raulino, 2016).

Foram levantados dados de equilíbrio de adsorção para os íons de cobre utilizando os bioadsorventes pó da folha do cajueiro e da carnaúba. As isotermas foram construídas relacionando a concentração do íon metálico na fase sólida em função da sua concentração na fase líquida.

Para descrever o equilíbrio de adsorção do cobre nos pós das folhas do cajueiro e carnaúba respectivamente, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os

5. Resultados e discussão

resultados dos parâmetros obtidos através do ajuste aos dados experimentais são apresentados na Tabela 10 e 11.

Tabela 10 – Parâmetros referentes aos modelos analisados para o pó das folhas do cajueiro.

Isoterma		Pó do Cajueiro			
Langmuir	T (K)	q_0	K_L	R^2	
	298,15	-2,1829	-0,0066	0,50	
	303,15	-0,984	-0,0086	0,60	
	313,15	-0,8745	-0,0084	0,58	
$q_e = \frac{q_0 K C_e}{1 + K C_e}$	323,15	-2,5906	-0,006	0,21	
	Freundlich	T (K)	$1/n$	K_F	R^2
		298,15	1,4689	0,0041	0,98
		303,15	1,7149	0,0012	0,94
313,15		1,7276	0,0010	0,93	
$q_e = k C_e^{1/n}$	323,15	1,4068	0,0074	0,91	

Tabela 11 – Parâmetros referentes aos modelos analisados para o pó das folhas da carnaúba.

Isoterma		Pó do Carnaúba			
Langmuir	T (K)	q_0	K_L	R^2	
	298,15	10,4384	0,0617	0,95	
	303,15	8,071	0,2289	0,99	
	313,15	9,0252	0,1840	0,98	
$q_e = \frac{q_0 K C_e}{1 + K C_e}$	323,15	9,5057	0,1106	0,98	
	Freundlich	T (K)	$1/n$	K_F	R^2
		298,15	0,5884	0,8949	0,86
		303,15	0,3986	1,7282	0,88
313,15		0,4362	1,6515	0,92	
$q_e = k C_e^{1/n}$	323,15	0,4947	1,2888	0,96	

Dentre os modelos matemáticos avaliados (Tabela 11), observa-se que a isoterma de Langmuir representa melhor o ajuste com os dados experimentais para o pó das folhas da carnaúba, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, apresentados.

Os valores de q_0 obtidos pelo modelo de Langmuir para o cobre refletem a capacidade de carga desta espécie metálica pelo pó das folhas de carnaúba. Estudos realizados em materiais lignocelulósicos apresentam valores de q_0 próximos ao obtidos nessa pesquisa (Kumar & Bandyopadhyay, 2006; Costodes *et al.*, 2003).

O equilíbrio de adsorção para pó das folhas do cajueiro é melhor representado pela isoterma de Freundlich, como mostram os valores dos coeficientes de correlação na Tabela 10. Os valores de K_f e $1/n$ obtidos para o pó das folhas do cajueiro são considerados indicadores relativos da capacidade de adsorção e da intensidade de adsorção, respectivamente. Com base nesses valores é possível afirmar houve uma dificultosa adsorção dos íons metálicos pelo

5. Resultados e discussão

bioadsorvente. Segundo Kumar & Bandyopadhyay (2006), o processo de adsorção é caracterizado favorável para valores de $1/n$ entre 0,1 e 1 o que não é observado nesse estudo, portanto, o processo de adsorção pode ser considerado desfavorável.

A remoção dos íons metálicos pelo pó das folhas de cajueiro, possivelmente, está associada ao significativo número de grupos funcionais, tais como $-CO$ e $-OH$, e ao fato, de se comportar como um quelante, em um certo momento durante o processo (Chand *et al.*, 2014).

Nas Figuras 16 e 4.17 são apresentadas as isotermas de adsorção para o cobre no pó da folha do cajueiro e da carnaúba, respectivamente, para as temperaturas de 298,15; 303,15; 313,15 e 323,15 K ajustada aos seus respectivos modelos.

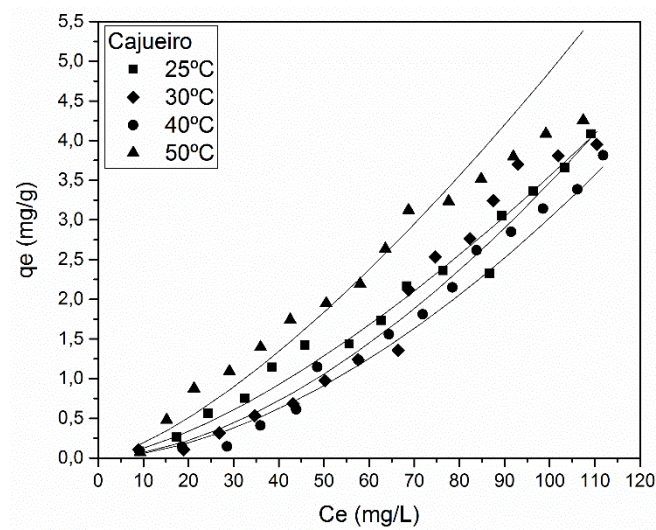


Figura 16 – Dados experimentais e o ajuste da isoterma de Freundlich para o pó das folhas do cajueiro em diferentes temperaturas.

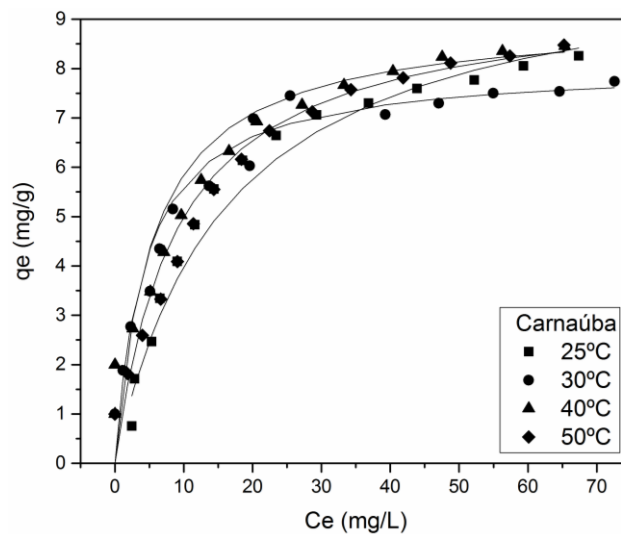


Figura 17 – Dados experimentais e o ajuste da isoterma de Langmuir para o pó das folhas da carnaúba em diferentes temperaturas

5. Resultados e discussão

Analisando as Figuras 16 e 17 verifica-se que para ambos os bioadsorventes as isotermas obtidas através dos modelos são muito próximas aos dados experimentais. Através da utilização dos parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich para carnaúba e cajueiro, respectivamente, obteve-se um bom ajuste dos dados experimentais.

Com base na Figura 1 (comportamento das isotermas de adsorção) é possível concluir que o processo de adsorção do cobre para o pó das folhas da carnaúba é favorável. Já para o pó das folhas do cajueiro observa-se que o processo é considerado desfavorável.

5.2.6 - Cinética

No estudo de materiais adsorventes a cinética de adsorção é parâmetro fundamental, uma vez que, fornece informações tanto do tempo de equilíbrio quanto mecanismos de interação entre o adsorvente e adsorbato. Os dados experimentais da cinética de adsorção do pó das folhas do cajueiro e da carnaúba foram obtidos mediante a utilização da técnica de banho finito em temperatura ambiente.

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentados os resultados obtidos da cinética de adsorção utilizando ambos os adsorventes.

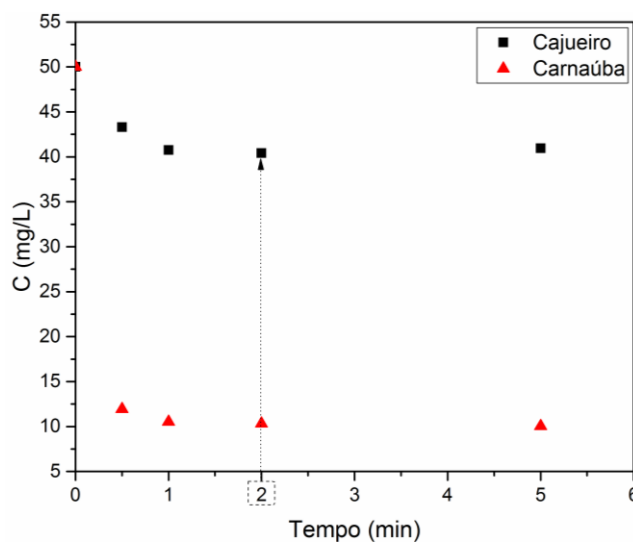


Figura 18 – Cinética de adsorção do cobre pelo pó das folhas do cajueiro e da carnaúba em termos de concentração do metal por tempo de adsorção para ambos os adsorventes.

5. Resultados e discussão

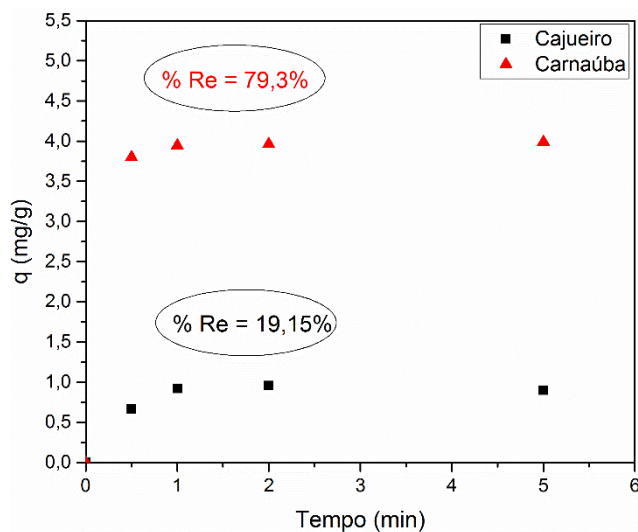


Figura 19 – Cinética de adsorção expressa em termos da quantidade do cobre adsorvida versus o tempo de adsorção para os bioadsorventes.

De acordo com os dados obtidos, foi possível observar que as curvas apresentaram perfis semelhantes para ambos os adsorventes e uma rápida adsorção. Logo nos primeiros minutos de reação, o pó do cajueiro e da carnaúba atingiram o equilíbrio em, aproximadamente, 2 minutos. Ao atingirem o equilíbrio a eficiência de remoção dos íons de cobre obtida foi de 19,15 e 79,33 % para o pó do cajueiro e da carnaúba respectivamente, e a capacidade de adsorção foi de 0,956 (mg g^{-1}) para o pó do cajueiro e de 3,96 (mg g^{-1}) para o pó da carnaúba.

Melo *et al.* (2014), citam que a adsorção utilizando materiais lignocelulósicos para remoção de metais, em geral, envolvem processos de coordenação do íon metálico pelos oxigênios e outros sítios presentes na superfície do metal. Conforme os autores, a cinética é rápida devido, ao processo de adsorção ocorrer predominantemente no filme líquido externo. Cinéticas de adsorção rápidas indicam, possivelmente, que o processo é controlado por interações químicas ao invés da difusão.

Resultados análogos aos encontrados nesta pesquisa foram observados por Pino *et al.* (2006), empregando o pó da casca do coco verde sem tratamento químico para remoção dos íons de Cd^{+2} . Nos primeiros minutos de reação, houve uma rápida captação do metal pela biomassa que pode estar atribuída a interações físico-químicas nos sítios ativos.

5. Resultados e discussão

4.2.6.1 - Modelos cinéticos

Para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção, vários modelos cinéticos lineares são propostos. Neste trabalho, aplicaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula.

- Modelo pseudo-primeira ordem

Para o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem foi utilizada a equação de Lagergren (Equação 9). Na Figura 20 estão representadas as curvas ajustadas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os bioadsorventes.

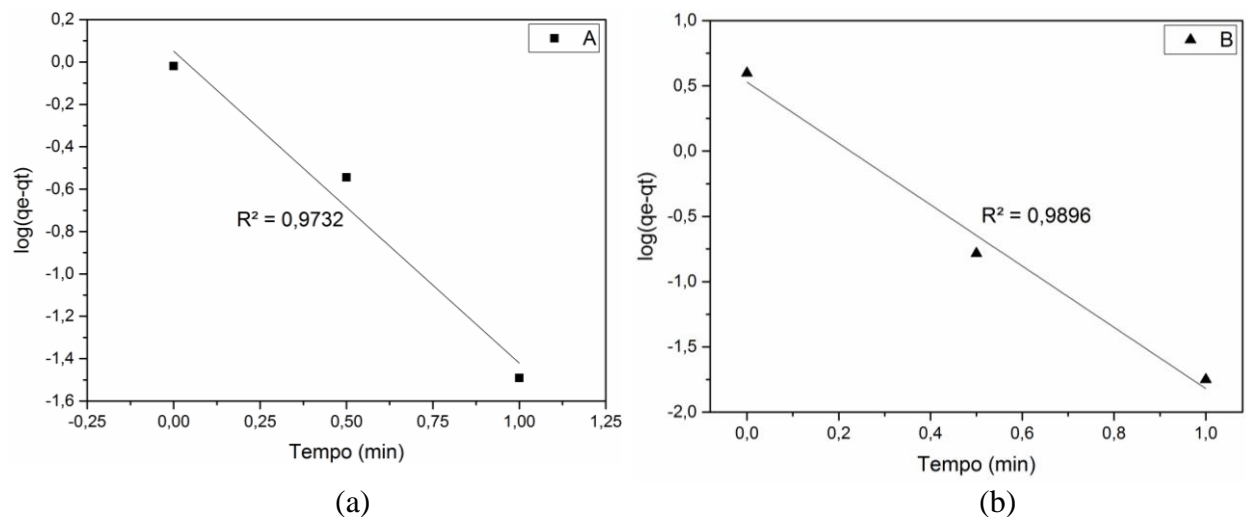


Figura 20 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o pó das folhas do cajueiro (a) e da carnaúba (b).

De acordo, com os gráficos representados na Figura 20, pode-se observar que o modelo de pseudo-primeira ordem representa bem os dados experimentais através do tempo, como pode ser visto a partir dos coeficientes de correlação.

- Modelo pseudo-segunda ordem

Para o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem foi utilizada a equação linearizada proposta por Ho e Mckay (1999). Na Figura 21 estão representados o ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba.

5. Resultados e discussão

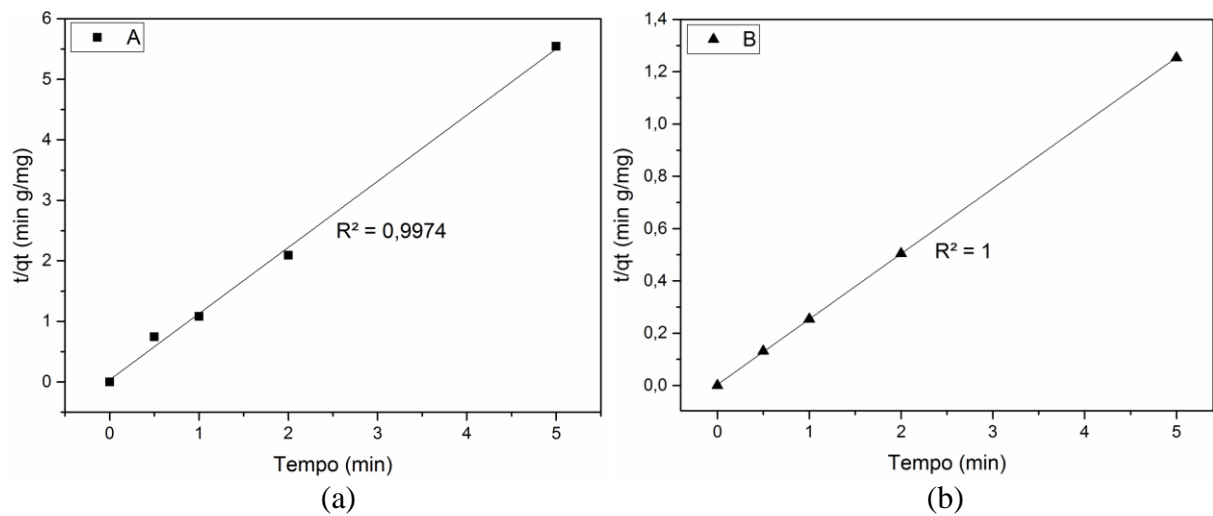


Figura 21 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o pó das folhas do cajueiro (a) e da carnaúba (b).

Com base no ajuste dos gráficos mostrados na Figura 21, pode-se observar que modelo de pseudo-segunda ordem descreve bem os dados experimentais. Contudo, sabe-se que o formato do modelo de pseudo-segunda ordem induz ao erro de interpretação.

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos mediante ao ajuste dos dados experimentais.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos conforme modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para remoção do cobre utilizando o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba.

Adsorvente	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	K_1	q_{cal}	q_{exp}	R^2	K_2	q_{cal}	q_{exp}	R^2
Cajueiro	3,38	1,12	0,95	0,97	34,48	0,91	0,95	0,99
Carnaúba	5,40	3,37	3,96	0,98	70,16	3,97	3,96	1

Verifica-se pela Tabela 12, de modo geral, que os dados experimentais se ajustam bem a ambos os modelos cinéticos. Entretanto, como foi citado anteriormente, o modelo de pseudo-segunda ordem está associada ao erro de interpretação. Deste modo, pode-se observar que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem melhor representa o processo de adsorção para ambos os bioadsorventes. Para este modelo observou-se que: os valores de q_{cal} e q_{exp} foram próximos, os valores dos coeficientes de correlação foram maiores de 0,90 e os valores de K_1 foram maiores para o pó das folhas da carnaúba em comparação com o pó das folhas do

5. Resultados e discussão

cajueiro. Segundo Raulino (2016), o valor da constante K está relacionado com a velocidade da reação, entre o adsorvente e o adsorbato.

- Modelo de difusão intraparticular

O modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) avalia se o mecanismo da difusão é o fator determinante da velocidade. Na Figura 22 estão representadas as curvas ajustadas para o modelo cinético de difusão intrapartícula para o pó das folhas do cajueiro e o pó das folhas da carnaúba.

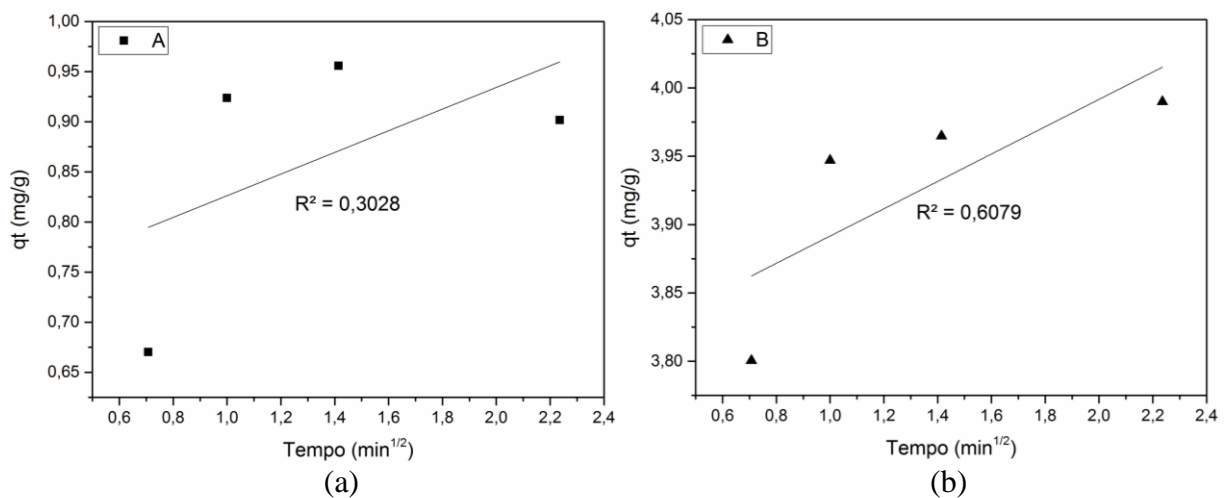


Figura 22 – Modelo da difusão intraparticular para o pó do cajueiro (a) e o pó da carnaúba (b).

De acordo com a Figura 22, verifica-se que os gráficos de q_t versus $t^{0,5}$ para ambos os adsorventes não cruzam a origem, mostrando que a constante C não foi nula, o que indica um controle da difusão na camada externa (Nascimento *et al.*, 2014; Melo, 2015). A Tabela 4.6 apresenta os valores da constante de difusão intrapartícula, e do coeficiente de correlação para o pó das folhas do cajueiro e da carnaúba.

Tabela 13 – Constante de difusão intrapartícula e coeficientes de correlação para os pós das folhas do cajueiro e da carnaúba.

Adsorvente	K_d	R^2
Cajueiro	0,10	0,30
Carnaúba	0,10	0,60

5. Resultados e discussão

De acordos com os resultados apresentados na Tabela 4.6, pode-se observa que o valor da constante de difusão para ambos os adsorventes é baixo, indicando que a difusão intrapartícula não representa a etapa controladora na adsorção (Melo, 2015). Conforme a mesma tabela é possível verificar também através dos coeficientes de correlação que o modelo estudado não descreve bem os dados experimentais.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

6. Conclusões

Com base no estudo de caracterização bioadsorventes, assim como na avaliação do potencial de adsorção desses materiais, as seguintes conclusões podem ser descritas:

- **Caracterização físico-químicas dos bioadsorventes:**
 - i. As análises obtidas através do MEV, evidenciaram que os bioadsorventes estudados apresentam, em nível de microestrutura, morfologia semelhante, com formato variado e textura superficial porosa;
 - ii. De acordo com as análises térmicas, observou-se que ambos os bioadsorventes apresentaram poucas variações de perda de massa. A estabilidade térmica do pó das folhas do cajueiro e da carnaúba foi de aproximadamente 170°C e 220°C, respectivamente.;
 - iii. Com as análises de BET, observou-se que a área superficial do pó das folhas do cajueiro foi inferior à do pó das folhas da carnaúba;
 - iv. A composição química dos bioadsorventes são semelhantes, uma vez que são compostos principalmente por potássio, cálcio e sílica;
 - v. Os difratogramas de ambos os pós indicaram a presença de picos de baixa intensidade associados, possivelmente, a presença de celulose.;
 - vi. As análises de FTIR mostraram a presença, em ambos bioadsorventes, de grupos funcionais como carboxila, hidroxila, carbonila e etc.

- **Efeitos do tamanho de partícula, da concentração do adsorvente, do pH e da concentração inicial do metal:**
 - i. Em geral, foi observado que o percentual de remoção do íon metálico aumentou com a diminuição do tamanho das partículas, para ambos os bioadsorventes;
 - ii. A dosagem do adsorvente pouco influenciou no processo de remoção quando se utilizou o pó das folhas do cajueiro. Por outro lado, para o pó das folhas da carnaúba o efeito foi inverso, tendo em vista que o aumento de massa culminou no aumento do percentual de remoção de íons de cobre;

6. Conclusões

- iii. Com o aumento do pH da solução, para ambos os bioadsorventes, o processo de remoção foi favorecido, sobretudo para pH de 3 a 7. Para pH's superiores a 7, há uma pequena diminuição da capacidade de adsorção;
- iv. Com o aumento da concentração inicial do adsorbato na solução, ocorreu aumento da quantidade de cobre adsorvida por ambos os adsorventes.

- **Isotermas de adsorção e cinética:**

- i. O modelo que melhor descreveu os dados experimentais para pó das folhas da carnaúba foi o da isoterma de Langmuir, enquanto, que para o pó das folhas do cajueiro o modelo de Freundlich mostrou ser mais eficiente.
- ii. O estudo cinético mostrou que logo nos primeiros minutos de reação o pó das folhas do cajueiro e o da carnaúba atingiram o equilíbrio de adsorção em, aproximadamente, 2 min. e 2 minutos. Para ambos os adsorventes o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou.

Diante de todos os fatores expostos é possível confirmar que ambos os bioadsorventes apresentam potencial para remover os íons de cobre presentes em efluentes sintéticos.

O presente trabalho apresenta uma contribuição inédita, visto que utiliza o pó da folha do cajueiro e da carnaúba, como adsorventes para a remoção de íons de cobre em efluentes sintéticos. Não obstante a isso, espera-se que esta pesquisa contribua para a difusão da utilização destes materiais pelas indústrias e pelo meio científico, a fim minimizar os impactos causados no meio ambiente através da contaminação dos meios aquáticos e, com isso, colaborar com o desenvolvimento sustentável do planeta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências bibliográficas

ABDOLALI, A., NGO, H. H., GUO, W. S., LEE, D. J., TUNG, K. L., & WANG, X. C. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. *Bioresource technology*, v.160, p.98-106, 2014.

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

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, 2007.

AIROLDI, C.; FARIAS, D. R. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.

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

ALI, S. B., JAOUALI, I., SOUISSI-NAJAR, S., OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*, 2016.

ALMEIDA NETO, A. F. *Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cádmio e cobre em colunas de leito fixo*. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

ARRUDA, G. M. T.; CALBO, M. E. R. Efeitos da inundação no crescimento, trocas gasosas e porosidade radicular da carnaúba (*Copernicia prunifera* (Mill.) HE Moore). *Acta Botanica Brasilica, São Paulo*, v. 18, n. 2, p. 219-224, 2004.

AYDIN, H., BULUT, Y., YERLIKAYA, Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, v. 87, n. 1, p. 37-45, 2008.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 97, n. 1, p. 219-243, 2003.

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

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 361-377, 2011.

BENAISSA, H.; ELOUCHDI, M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 46 n. 7, p. 614-622, 2007.

Referências bibliográficas

BILAL, M., SHAH, J. A., ASHFAQ, T., GARDAZI, S. M. H., TAHIR, A. A., PERVEZ, A., MAHMOOD, Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater— A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 322-333, 2013.

BORBA, C. E. *Estudo do Processo de Troca Iônica do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio utilizando a Resina Amberlite IR120*. 2009. 179f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BORBA, C. E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRASIL. *Produção integrada no Brasil: agropecuária sustentável alimentos seguros*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretária de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativo. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 1008p.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymers*, v.79, n.4, p.832-838, 2010.

CARVALHO, F. P. A. *Eco-eficiência na produção de pó e cera de carnaúba no município de Campo Maior (PI)*. 2005. 157 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Piauí. Teresina. 2005.

CAVALCANTE JR, C. L. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. 1998. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CHAND, P.; SHIL, A. K.; SHARMA, M.; PAKADE, Y. B. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.90, p.8-16, 2014.

CHANDRA, K.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a pant biomass with reference to enviromental control. *International journal of mineral processing*, v. 68, p. 37-45, 2003.

CHUBAR, NATALIA; CARVALHO, JORGE R.; CORREIA, M. JOANA NEIVA. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni (II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.230, n.1, p.57-65, 2003.

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 16 de maio 2011. p. 89.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1999.

COSTODES, V. C. T.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, v.105, n.1, p.121-142, 2003.

Referências bibliográficas

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

D'ALVA, O. A. O extrativismo da carnaúba no Ceará. 2004. 186 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente – Programa Regional de Desenvolvimento e Meio ambiente, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; ABER, S. Chromium adsorption and Cr (VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials*, v. 94, n. 1, p. 49-61, 2002.

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, v.157, n. 2, p. 220-229, 2008.

DINU, M. V.; DRAGAN, E. S. Evaluation of Cu 2+, Co 2+ and Ni 2+ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 1, p. 157-163, 2010.

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

DURSUN, A. Y.; KALAYCI, C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of hazardous materials*, v. 123, n. 1, p. 151-157, 2005.

ELDRIDGE, D. S.; CRAWFORD, R. J.; HARDING, I. H. The role of metal ion-ligand interactions during divalent metal ion adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 20–26, 2015.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIO, F. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. *Chemical Engineering Science*, v.57, n.3, p.307-313, 2002.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043–5053, 2010.

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

FERNADES, J. E. A. *Uso da palha de carnaúba em revestimento de dutos*. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

FERNADES, J. E.; DANTAS, T. N. C.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Carnauba straw: Characterization and chemical treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, v.122, n.3, p.: 1614-1621, 2011.

Referências bibliográficas

FERREIRA, B. C. S.; TEODORO, F. S.; MAGESTE, A. B.; GIL, L. F.; FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, v.65, p.521-534, 2015.

FERREIRA, C. S. *Comportamento de populações de carnaubeira em diferentes estágios de desenvolvimento no município de União-Piauí*. 2009. 60f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Piauí, Teresina.

FONTANA, J. F. *Extração de ferro da cera de carnaúba utilizando sistemas microemulsionados*. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GARCÍA, M. C. V.; LÓPEZ, M. J.; SUÁREZ, F. E.; MORENO, J. Compost as a source of microbial isolates for the bioremediation of heavy metals: In vitro selection. *Science of the Total Environment*, v. 431, p. 62-67, 2012.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v.140, n.1, p. 60-68, 2007.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; SUD, D.; GARG, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*, v.249, n.2, p.475-479, 2009.

GOÉS, M. C. C. *Palha da carnaúba (Copernicia cerifera) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta*. 2013. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão. São Luís.

GOMES, J. M. A.; SANTOS, K. B. *Cadeia produtiva da cera de carnaúba no estado do Piauí: diagnóstico e cenários*. In: XLIII CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL, 2005, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: SBESR, v. 1. p. 115-115.

GOMES, K. K. P. *Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção*. 2011. 125 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GÓMEZ, D. N. *Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável*. 2014. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de engenharia sanitária e ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; NOGUEIRA, C. C.; SANTOS, E. S.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, G. R. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol

Referências bibliográficas

production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel**, v. 131, p. 66–76, 2014.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. **Toxic effects of metals**. 6th ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter 23, p. 811 – 867, 2001.

GUIJUAN, J.; WEIWEI, B. A. O.; GUIMEI, G. A. O.; BAICHAO, A. N.; HAIFENG, Z. O. U.; SHUCAI, G. A. N. Removal of Cu (II) from aqueous solution using a novel crosslinked alumina-chitosan hybrid adsorbent. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 4, p. 641-648, 2012.

GUILHERME, A. A. *Estudo experimental e modelagem do processo de sacarificação e fermentação simultânea utilizado bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol*. 258 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos em ciência do solo*, v. 4, p. 345-390, 2005.

GUO, X. S. Z.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of hazardous materials*, v. 151, n.1, p.134-142, 2008.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, v.79, n. 4, p.1140-1149, 2010.

HAYASHI, A. M. Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas. 2001. 209f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

HENDERSON, A.; GALEANO-GARCES, G.; BERNAL, R. *Palms of the Americas*. Princeton University Press: New Jersey, 1997. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=zZ2fIH0GLtcC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 10 jan. 2016.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 7, p. 1047-1061, 2003.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HOMEM, E. M. *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado*. 2001. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Referências bibliográficas

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; SETIADI, T. Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass. *Bioresource Technology*, v. 121, p. 386-395, 2012.

IFTIKHAR, A. R.; BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; NADEEM, R. Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, n.2, p. 941-947, 2009.

JIANG, R., TIAN, J., ZHENG, H., QI, J., SUN, S., LI, X. A novel magnetic adsorbent based on waste litchi peels for removing Pb (II) from aqueous solution. *Journal of environmental management*, v. 155, p. 24-30, 2015.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater. *Waste Management*, v.22, n.5, p.471-480, 2002.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N.M; PEREIRA, J. L; BELLATO, C.R.; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*, v. 99, n.14, p. 6214-6222, 2008.

KHOKHAR, A., SIDDIQUE, Z. Removal of heavy metal ions by chemically treated *Melia azedarach* L. leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 944-952, 2015.

KHORAMZADEH, E., NASERNEJAD, B., HALLADJ, R. Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, n. 2, p. 266-269, 2013.

KONG, Z., LI, X., TIAN, J., YANG, J., SUN, S. Comparative study on the adsorption capacity of raw and modified litchi pericarp for removing Cu (II) from solutions. *Journal of environmental management*, v. 134, p. 109-116, 2014.

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

LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, v. 14, n. 2, p. 202-210, 2012.

LEE, S. M. & TIWARI, D. Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II). *Chemical engineering journal*, v.225, p. 128-137, 2013.

LEITE, F.; MODESTO, C. M. D.; NASCIMENTO, R. F.; DIAS, F. S. Adsorção de Cd (II) de soluções aquosas com microesferas de n-Carboximetil-Quitosana. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 6, n. 3, p. 213-236, 2005.

Referências bibliográficas

LEMOS, J. L. S.; CARLOS, M. C.; FARIAS, Y. P. T. M. M.; SANTOS, R. L. C. *Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados*. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, v.15, n.1 p. 25-33, 2007.

LIMA, G. A. S. *Cenário sobre o pó e a cera de carnaúba*. CONAB, Fortaleza: 2011.

LIMONS, R. S. *Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca salvinia sp. no tratamento de efluentes de fecularia*. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A.; ZOUBOULIS, A. I.; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDOU, M. Removal of As (V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Research*, v.37, n.18, p.4544-4552, 2003.

LV, J.; LUO, L.; ZHANG, J.; CHRISTIE, P.; ZHANG, S. Adsorption of mercury on lignin: Combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies. *Environmental pollution*, v.162, p. 255-261, 2012.

MAIA, G. A.; MONTEIRO, J. C. S.; GUIMARÃES, A. C. L. Estudo da estabilidade físico-química e química do suco de caju com alto teor de polpa. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n. 1, p. 43-46, 2001.

MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; HIDALGO, S.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; POCH, J. Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, n. 1, p. 203-211, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. p. 816-817.

MEDEIROS, T. C. *Adsorção de cromo no pseudofruto do cajueiro: Desenvolvimento de metodologia de tratamento de resíduos laboratoriais e otimização por planejamento fatorial*. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

MELO, D. Q.; VIDAL, C. B.; DA SILVA, A. L.; TEIXEIRA, R. N. P.; RAULINO, G. S. R.; MEDEIROS, FECHINE, P. B. A.; T. C.; MAZZETO, S. E.; DE KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40883, 2014.

MELO, R. P. F. *Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica*. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

Referências bibliográficas

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

MONTOYA, V. H., CRUZ, M. A. P., CASTILLO, D. I. M., VIRGEN, M. R. M., PETRICIOLET, A. B. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of environmental management*, v. 116, p. 213-221, 2013.

MOREIRA, C. S. *Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos*. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Piracicaba.

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

MOREIRA, S. A. *Adsorção de íons metálicos de efluentes aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Quim. Nova*, v. 32, n.7, p. 1717-1722, 2009.

MOREIRA, T. M.; SEO, E. S. M. Preparation and characterization of corn reinforced polymer sheet of fibers. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, n. 4, p. 1054-1068, 2016.

MOURA, M. C. P. A. *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos*. 2001. 203 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M.D.; SILVI, K.; BEGUM, R.A.; VANATH, T. YAMUNA, R.T. Waste'CoirPith – a Potential Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters. *Biomass & Energy*, n. 21, p. 477- 483, 2001.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NJOKU, V. O. Biosorption potential of cocoa pod husk for the removal of Zn (II) from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 881-887, 2014.

NOGUEIRA, D. H. *Qualidade e potencial de utilização de frutos de genótipos de carnaubeira (copernicia prunifera) oriundos do estado do Ceará*. 2009. 112 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal da Paraíba. Areia.

OLIVEIRA, M. R. *Eficiência de extração de cobre e níquel utilizando sistemas microemulsionados bifásicos e trifásicos*. 2014. 128f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Referências bibliográficas

ORTIZ, N. *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução*. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 2, p. 565-572, 2005.

PADURARU, C.; TOFAN, L.; TEODOSIU, C.; BUNIA, I.; TUDORACHI, N.; TOMA, O. Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 94, p. 18-28, 2015.

PINHO, L. X. *Aproveitamento do resíduo de pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) para alimentação humana*. 2009. 85f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

PINO, G. A. H. *Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca do coco verde (*cocos nucifera*)*. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PINO, G. H., DE MESQUITA, L. M. S., TOREM, M. L., & PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals engineering*, v.19, n.5, p.380-387, 2006.

QIU, W., ZHENG, Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, v.145, n.3, p. 483-488, 2009.

RAMOS, S. N. D; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F.S.; ELIAS, M. M. C.; GONÇALVES, F. J.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Modeling mono-and multi-component adsorption of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. *Industrial Crops and Products*, v.74, p. 357-371, 2015.

RAO, M. M.; RAMESH, A.; RAO, G. P. C.; SESHIAIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. *Journal of hazardous materials*, v. 129, n. 1, p. 123-129, 2006.

RAO, M.; PARWATE, A. V.; BHOLE, A. G. Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste management*, v.22, n.7, p. 821-830, 2002.

RAULINO, G. S. C. *Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa usando a vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) modificada: otimização usando planejamento fatorial*. 2016. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

RAULINO, G. S. C. *Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (Leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde*. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Referências bibliográficas

- RAZERA, I. A. T. *Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica*. 2006. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade de São Carlos. São Carlos.
- REDDY, D. H. K., HARINATH, Y., SESHAIHAH, K., REDDY, A. V. R. Biosorption of Pb (II) from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 2, p. 626-634, 2010.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- SCHNEIDER, E. L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.
- SEKHAR, K. C.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYUKU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*, v. 68, n. 1, p. 37-45, 2003.
- SERRANO, L. A. L.; OLIVEIRA, V. H. de. Aspectos botânicos, fenologia e manejo de cultura do cajueiro. In: ARAÚJO, J. P. P. de (Ed.). **Agronegócio caju: práticas e inovações**. Brasília, DF: Embrapa, 2013. p. 77-165
- SERRANO, L. A. L.; PESSOA, P. F. A. P. *Sistema de produção do caju*. 2ª ed. Embrapa Informação Tecnológica, 2016. pp.2-10.
- SHENG, P. X.; TING, Y. P.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of colloid and interface science*, v.275, n.1, p.131-141, 2004.
- SHUKLA, P. R.; WANG, S. Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites. *Advanced Powder Technology*, v. 20, n. 3, p. 245-250, 2009.
- SILVA, E. A. *Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha Sargassum sp. Como biossorvente*. 2001. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.
- SILVA, L. B. *Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos*. 2013. 110f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador.
- SILVA, R. P. D. *Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente*. 2010. 101f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- SOUSA NETO, V. O. Vicente. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocos Nucifera) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo*. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) –

Referências bibliográficas

Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

SRIVASTAVA, V. C., SWAMY, M. M., MALL, I. D., PRASAD, B., & MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.272, n.1, p.89-104, 2006.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.36. n. 7, p. 965-974, 2005.

VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; DA LUZ, A. D.; DA LUZ, C.; NASCIMENTO, R. F. Multielement adsorption of metal ions using Tururi fibers (*Manicaria Saccifera*): experiments, mathematical modeling and numerical simulation. *Desalination and Water Treatment*, 2015.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A.; BEZERRA, C. W.; SILVA, H. A.; CHAVES, J. A.; MELO, J. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2, p. 1272-1278, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T. V. N.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of hazardous materials*, v. 133, n. 1, p. 304-308, 2006.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. ***Hydrometallurgy***, v. 59, p. 203-216, 2001.

VULLO, D. L. Microorganismo y metales pesados: una interacción em beneficio del medio ambiente. *Química Viva*, v. 2, 2003.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbono from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division; Proceedings of American Society of Sanitary Engineering.*, v.89, p. 31-60, 1963.

WONG, K. K.; LEE, C.K.; LOW, K. S.; HORON, M. J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 23-28, 2003.

Referências bibliográficas

XU, F.; SUN, J. X.; LIU, C. F.; SUN, R. C. Comparative study of alkali-and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Research*, v. 341, n. 2, p. 253-261, 2006.

XU, Z.; WANG, Q.; JIANG, Z.; YANG, X. X.; JI, Y. Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. *Biomass and Bioenergy*, v. 31, n.2, p. 162-167, 2007.

YALÇINKAYA, Y.; SOYSAL, L.; DENIZLI, A.; ARICA, M. Y.; BEKTAŞ, S.; GENÇ, Ö. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. *Hydrometallurgy*, v.63, v.1, p.31-40, 2002.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n.12, p. 1781-1788, 2007.

YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, n. 1, p. 33-42, 2000.

YUH-SHAN, Ho. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

ZHOU, D., KIM, D., KO, S. Heavy metal adsorption with biogenic manganese oxides generated by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 24, p. 132-139, 2015.