



**Universidade Federal do Tocantins
Campus Universitário de Gurupi
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**

SARA NEPOMUCENO PATRIOTA LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE BURITI E SUA
APLICABILIDADE COMO ADSORVENTE DE METAIS E
CORANTES**

**GURUPI - TO
2017**



**Universidade Federal do Tocantins
Campus Universitário de Gurupi
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**

SARA NEPOMUCENO PATRIOTA LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE BURITI E SUA
APLICABILIDADE COMO ADSORVENTE DE METAIS E
CORANTES**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Santos Mulholland

Coorientador: Prof. Dr. Welington Francisco

**GURUPI - TO
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

L732c LIMA, SARA NEPOMUCENO PATRIOTA.
CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE BURITI E SUA
APLICABILIDADE COMO ADSORVENTE DE METAIS E CORANTES. /
SARA NEPOMUCENO PATRIOTA LIMA. – Gurupi, TO, 2017.
97 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins
– Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em
Biotecnologia, 2017.

Orientador: DANIEL SANTOS MULHOLLAND

Coorientador: WELINGTON FRANCISCO

1. Peciolos de Buriti. 2. Caracterização. 3. Adsorção. 4. Biomassa. I. Título

CDD 660.6

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Rua Badejós, Chácaras 69 e 72 - CEP: 77402-970 - Caixa Postal 66 | Gurupi/TO
(63) 3311-3549 | www.uft.edu.br/biotecnologia | ppgbiotec@uft.edu.br



Ata de Defesa nº 23/2017

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de SARA NEPOMUCENO PATRIOTA LIMA DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS.

Aos 12 dias do mês de abril do ano de 2017, às 09 horas, na sala 15, edifício BALA II, campus de Gurupi, da Universidade Federal do Tocantins, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Orientador Dr. DANIEL SANTOS MULHOLLAND da Universidade Federal do Tocantins, Prof. Dr. LUCAS SAMUEL SOARES DOS SANTOS da Universidade Federal do Tocantins e Profª Drª GRASIELE SOARES CAVALLINI da Universidade Federal do Tocantins, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de SARA NEPOMUCENO PATRIOTA LIMA, intitulada "**Caracterização das fibras de buriti e sua aplicabilidade como adsorvente de metais e corantes**". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo parecer favorável à aprovação, com as devidas correções apontadas pela banca, habilitando-a ao título de Mestre em Biotecnologia. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. Daniel Santos Mulholland
Universidade Federal do Tocantins
Orientador

Prof. Dr. Lucas Samuel Soares dos Santos
Universidade Federal do Tocantins
1º Examinador

Profª. Drª. Grasielle Soares Cavallini
Universidade Federal do Tocantins
2ª Examinadora

Gurupi, 12 de abril de 2017.

Prof. Dr. Gessiel Newton Scheidt
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia

Dedico...

Ao meu esposo João Paulo e
minha filha amada Luisa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Ao meu marido João Paulo e minha filha Luisa pelo amor, carinho, incentivo e cumplicidade cotidiana.

Aos meus pais Francisco e Tânia por todo apoio e compreensão. Aos meus irmãos Danielle, Jéssica e Pablo Henrique que de alguma forma sempre me auxiliaram com cuidados com minha filha e com conselhos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Santos Mulholland por toda atenção, dedicação, paciência e por todo ensinamento durante a realização desse trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Welington Francisco pela ajuda, sugestões e pelo conhecimento compartilhado.

Ao coordenador do Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Prof. Dr. Gessiel Newton Scheidt por acreditar no meu potencial e por me estimular a fazer o Mestrado, além de suas sábias e sinceras palavras de apoio.

Ao secretário do Mestrado Jediel Fernandes pela serenidade e assistência.

As amigas da turma de Mestrado Anna Karla, Mayra e Taís, pelo convívio e aprendizagem durante esses dois anos.

Ao Laboratório de Química do Departamento de Química Ambiental da Universidade Federal do Tocantins – UFT pela oportunidade de realizar meus experimentos.

A Unesp e ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília em nome do Flavio Júnior Caires e Daniel Ferreira Araújo pela análise MEV/EDS, RMN, FTIR e TGA/DTA.

A Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

Pecíolos de Buriti foram utilizados como adsorvente para remoção do metal cobre (II) e do corante Azul de Metileno. O adsorvente foi caracterizado pela técnica de FTIR, MEV/EDS, RMN, TGA/DTA e PCZ. O efeito de diferentes fatores como pH da solução, tamanho da partícula e tempo de contato foram testados. Após a otimização das condições experimentais, estudos de adsorção foram conduzidos os resultados e ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. O FTIR evidenciou os principais grupos funcionais presentes no adsorvente como O-H, C=O e COOH. A análise de MEV/EDS apresentou uma superfície heterogênea e confirmou a presença de Cu após a adsorção. O espectro de RMN ^{13}C identificou os constituintes da fibra de buriti que foram a celulose e a lignina. A análise térmica TGA/DTA obteve o comportamento térmico do material com informações referentes à estabilidade térmica e ao teor de resíduos. O PCZ foi de 6,2 valor do pH no qual a carga superficial total da biomassa é nula. Para o Cu (II) o pH ótimo foi 4,5 utilizando 30 min como tempo necessário para atingir o equilíbrio e temperatura de 25°C. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais pelo método de regressão linear foi de Langmuir com R^2 de 0,9903 com $q_{\text{máx}}$ de 14,20 mg/g e pelo método de regressão não linear aplicando a função da soma dos quadrados dos erros (ERRSQ) o modelo que melhor se ajustou foi de Freundlich com ERRSQ de 0,0475. Para o corante azul de metileno o pH ideal ficou entre 6 e 8, tempo de contato de 30 min sendo o modelo cinético de pseudossegunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. O modelo de adsorção Dubinin-Radushkevich teve melhor aplicabilidade de acordo com o método de regressão linear com R^2 de 0,9982 e com o valor de energia (E) menor de 8 kJ/mol indicando que o processo de adsorção é de natureza física. Pelo método de regressão não linear aplicando a função da soma dos quadrados dos erros (ERRSQ) o modelo que melhor se ajustou foi de Langmuir com ERRSQ de 0,008. As fibras de Buriti são resíduos lignocelulósicos muito eficientes na adsorção de efluentes, sendo uma alternativa renovável, biodegradável e de baixo custo.

Palavras-chave: pecíolos de buriti; caracterização; adsorção, biomassa.

ABSTRACT

Buriti pellets were used as adsorbents for the removal of Copper (II) metal and Methylene Blue dye. The adsorbent was characterized by the FTIR, SEM/EDS, NMR, TGA/DTA and PCZ technique. The effect of different factors such as solution pH, particle size and contact time were tested. After optimization of the experimental conditions, adsorption studies were conducted and the results adjusted to the models to the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The FTIR showed the main functional groups present in the adsorbent as O-H, C=O and COOH. The SEM/EDS analysis showed a heterogeneous surface and confirmed the presence of Cu after the adsorption. ^{13}C NMR spectrum identified the constituents of buriti fiber which were cellulose and lignin. Thermal analysis TGA/DTA obtained the thermal behavior of the material with information regarding thermal stability and residue content. The PCZ was 6.2 pH value at which the total biomass surface charge was zero. For Cu (II) the optimum pH was 4.5 using 30 min as the time needed to reach equilibrium and temperature of 25 °C. The model that best fit the experimental data by the linear regression method was Langmuir with R^2 of 0.9903 with $q_{\text{máx}}$ of 14.20 mg/g and the non-linear regression method applying the error squares sum function (ERRSQ) The model that best fit was Freundlich with ERRSQ of 0.0475. For the methylene blue dye the ideal pH was between 6 and 8, contact time of 30 min and the kinetic model of pseudosecond order was better fitted to the experimental data. The Dubinin-Radushkevich adsorption model had better applicability according to the linear regression method with R^2 of 0.9982 and with the energy value (E) less than 8 kJ/mol indicating that the adsorption process is physical in nature. By the nonlinear regression method applying the sum of error squares (ERRSQ) function, the model that best fit was Langmuir with ERRSQ of 0.008. Buriti fibers are very efficient lignocellulosic residues in the adsorption of effluents, being a renewable, biodegradable alternative and of low cost.

Keywords: buriti petioles; characterization; adsorption, biomass.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 O problema ambiental dos metais.....	19
3.1.1 Cobre.....	20
3.2 Corantes.....	22
3.2.1 Azul de Metileno.....	23
3.3 Métodos Utilizados na Remoção de Poluentes.....	24
3.4 Adsorção.....	25
3.4.1 Isotermas de Adsorção.....	27
3.4.1.1 Isotermas de Langmuir.....	30
3.4.1.2 Isoterma de Freundlich.....	31
3.4.1.3 Isoterma de Temkin.....	32
3.4.1.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	33
3.4.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção.....	34
3.4.3 Biomassa.....	35
3.4.4 Biossorção.....	37
3.4.5. Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>).....	43
3.5 Cinética de Adsorção.....	45
3.5.1 Modelo pseudoprimeira ordem de Lagergren.....	46
3.5.2 Modelo pseudossegunda ordem.....	46
3.5.3 Modelo de difusão intrapartícula.....	47

4. METODOLOGIA.....	48
4.1 Material Adsorvente	48
4.2 Preparo da solução do metal Cobre e do corante Azul de Metileno.....	48
4.3 Determinação de Cu (II) e AM	49
4.4 Caracterização.....	50
4.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	51
4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	51
4.4.4 Análise Térmica	52
4.4.5 Ponto de Carga Zero.....	52
4.5 Estudos de adsorção para o metal Cobre (II).....	53
4.5.1 Efeito do pH para Cu (II)	53
4.5.2 Efeito Tamanho da Partícula	53
4.5.3 Isoterma de equilíbrio para o metal Cobre (II).....	54
4.6 Estudos para o Corante Azul de Metileno (AM)	54
4.6.1 Efeito do pH para AM.....	54
4.6.2 Cinética de adsorção.....	54
4.6.3 Isoterma de equilíbrio para o corante azul de metileno	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Caracterização da biomassa	56
5.1.1 FTIR	56
5.1.2 MEV/EDS	56
5.1.3 RMN ¹³ C	59
5.1.4 Análise Térmica	60
5.1.5 Ponto de carga zero (PCZ)	62
5.2 Estudos para o metal Cobre (II).....	63

5.2.1 Efeito do pH para o Cu (II)	63
5.2.2 Efeito tamanho da partícula.....	64
5.2.3 Isoterma de equilíbrio para Cobre (II).....	65
5.3 Estudos para o Corante Azul de Metileno	71
5.3.1 Efeito do pH para AM.....	71
5.3.2 Cinética de adsorção.....	73
5.3.3 Isoterma de equilíbrio para o corante azul de metileno	76
6. CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores máximos permitidos de alguns metais nos efluentes.	19
Tabela 2: Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento de metais tóxicos.	25
Tabela 3: Comparação entre adsorção física e adsorção química.	26
Tabela 4: Principais grupos funcionais presentes na superfície das biomassas.	39
Tabela 5: Capacidade de adsorção de diferentes resíduos agrícolas como adsorventes para a remoção de metais tóxicos e corantes sintéticos em solução aquosa.	42
Tabela 6: Constantes de equilíbrio para o Cu (II). Temperatura de 25°C, pH 4,5 e $f < 250 \mu\text{m}$	69
Tabela 7: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$	75
Tabela 8: Constantes de equilíbrio para o AM. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama do logaritmo da concentração C (em mol/L) em função do pH para espécies de Cobre (II).....	21
Figura 2: Estrutura do corante azul de metileno.....	23
Figura 3: Isotermas de adsorção	28
Figura 4: Classificação das isotermas de Adsorção segundo Giles (1960).....	29
Figura 5: Estrutura da celulose	36
Figura 6: Representação da estrutura química da lignina.....	37
Figura 7: Buritizeiro em áreas alagadas	44
Figura 8: Partes da folha de Buriti.....	44
Figura 9: Curva de calibração Cu (II).....	49
Figura 10: Curva de calibração AM.	50
Figura 11: Espectro de FTIR da amostra de Buriti Bruto (BB) e adsorvido com Cu (BCu) com concentração de 100 mg/L e $f < 250 \mu\text{m}$	56
Figura 12: Micrografia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) para pecíolos de Buriti após a adsorção com Cu (II) (concentração de 100 mg/L) e $f < 250 \mu\text{m}$	58
Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C da fibra de Buriti Bruta ($f < 250 \mu\text{m}$).	59
Figura 14: Curva da análise térmica para o pecíolo de buriti lavado ($f < 250 \mu\text{m}$).	60
Figura 15: Curva da análise térmica para o pecíolo de buriti após adsorção com Cu (II) (com concentração de 100 mg/L) e $f < 250 \mu\text{m}$	61
Figura 16: Determinação do ponto de carga zero da biomassa de buriti ($f < 250 \mu\text{m}$).	62
Figura 17: Porcentagem de adsorção da biomassa de Buriti ($f < 250 \mu\text{m}$) em função do pH para o Cu (II) em temperatura de 25°C.....	64
Figura 18: Efeito do tamanho da partícula em pH 4,5 e em temperatura de 25°C.....	65
Figura 19: Isotermas de adsorção de Cu (II). Temperatura de 25°C, pH 4,5 e $f < 250 \mu\text{m}$	66
Figura 20: Linearização da isoterma de adsorção de Cu (II) pelo modelo de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) e D-R (d).....	67
Figura 21: Porcentagem de adsorção da biomassa de Buriti ($f > 500 \mu\text{m}$) em função do pH para o corante AM em temperatura de 25°C.....	72
Figura 22: Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$	73

Figura 23: Cinética de adsorção linearizada conforme o modelo pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c).	74
Figura 24: Isoterma de adsorção do corante Azul de Metileno. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$	77
Figura 25: Linearização da isoterma de adsorção de AM pelo modelo de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) e D-R (d).	78

1 INTRODUÇÃO

Devido ao avanço das atividades industriais e do aumento populacional, grandes quantidades de poluentes especialmente íons metálicos têm causado sérios problemas ambientais (IGWE e ABIA, 2007; KANU e ACHI, 2011). Águas residuais contendo metais potencialmente tóxicos e corantes sintéticos quando liberadas no meio ambiente sem tratamento adequado, geram impacto ambiental com possíveis danos irreparáveis (NAIDU et al., 2013; NAJA e VOLESKY, 2010).

Os metais ocorrem naturalmente no solo, na água ou no ar e muitos são essenciais à vida. Porém, em grandes concentrações, são tóxicos ao meio ambiente e aos seres vivos. As principais fontes de poluição por metais tóxicos são derivados dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (AGUIAR et al., 2002). Estes metais quando lançados sem tratamento prévio, tem elevada mobilidade no meio ambiente e são bioacumulativos na cadeia alimentar. A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza mutagênica (SAHA e CHOWDHURY, 2011).

Os compostos de cobre bivalente ou cobre (II) são mais tóxicos, sendo que as valências (I) e (III) estão geralmente na forma complexada ou insolúvel. Se a deficiência de cobre no organismo humano pode ocasionar anemia, por outro lado à exposição oral a níveis elevados pode causar vômito, diarreia, cólica estomacal, náuseas e lesão ao tecido devido ao seu potencial oxidativo (PINTO et al., 2012; STERN, 2010).

Os corantes sintéticos são utilizados como pigmentos têxteis, tintas de impressão e aditivos nas indústrias de petróleo (PINTO, 2010). As indústrias têxteis consomem um volume significativo de água no processo de tingimentos das fibras, e em consequência geram uma grande quantidade de efluentes industriais, que é uma das grandes preocupações ambientais devido a sua alta toxicidade e possível acúmulo no meio ambiente (KUNZ et al., 2002). A presença de corantes na água reduz a penetração da luz impedindo a fotossíntese, além disso, muitos são cancerígenos e mutagênicos. (MACHADO, 2011).

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico que possui uma variedade de aplicações, sendo muito utilizado no tingimento de algodão, lãs, papel, tinturas temporárias para cabelo e outros aproveitamentos (TAN et al., 2007). Ainda que o azul de metileno não seja tão prejudicial quanto os metais potencialmente tóxicos, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento

cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômito, diarreia e necrose do tecido humano (SALLEH et al., 2011).

Atualmente, a questão ambiental vem se tornando mais evidente devido à população mundial estar conscientizando-se contra as atividades agressivas ao meio ambiente (PINO, 2005). Com essa conscientização faz-se necessário o emprego de processos de forma mais eficiente. Assim, o homem vem analisando metodologias que diminuam a quantidade de resíduos lançados no ambiente com a finalidade de atender os limites de poluição e preservar o ecossistema (CALFA e TOREM, 2007). Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, troca iônica ou filtração por membrana (AHMARUZZAMAN, 2011), tem sido amplamente utilizadas, porém demandam custos elevados em relação à implantação e operação (DAS et al., 2008).

Dentre os diversos métodos, a remoção de contaminantes baseadas em técnicas de sorção empregando biomassa tais como bactérias (CHEN et al., 2009), algas (CRUZ et al., 2004), fungos (FARIAS, 2014), cascas de laranja (FENG et al., 2009), folhas de chá (AHLUWALIA e GOYAL, 2005), plantas (UCUN et al., 2002), algodão (DENG et al., 2011), quitosana (CARDOSO, 2010) e casca de romã (AHMAD et al., 2014) vem sendo apresentada como uma alternativa promissora. Além disso, podem remover e/ou minimizar diferentes tipos de poluentes e tem uma maior aplicabilidade no controle da poluição da água (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010).

Uma classe de adsorventes de baixo custo que tem despertado atenção dos pesquisadores são os chamados materiais lignocelulósicos (MELO, 2015). Além do baixo custo também são atraentes devido à sua alta capacidade de adsorção, ser biodegradável e facilmente disponível por vir de uma fonte renovável (RODRIGUES et al., 2006; AJMAL et al., 2000). A efetividade do biossorvente vai depender basicamente do pH da solução, da espécie em solução, da faixa de concentração e do sistema operacional (PINO e TOREM, 2011).

O Buriti (*Mauritia flexuosa L*) possui distribuição geográfica restrita a América do Sul, é bem distribuído por toda a região Amazônica. Desenvolve-se muito bem em condições de solos pobres, ácidos e alagados, os quais são impróprios para a agricultura. O Buriti é uma importante estratégia na preservação da fauna, uma vez que seus frutos são fonte de alimentos para várias aves e mamíferos, têm grande utilização na culinária regional, no preparo de doces e geleias e na extração do óleo, rico em vitamina A, além de ser indicador natural de áreas com recursos hídricos (VIEIRA et al., 2011).

A eficiência da biomassa de Buriti na adsorção do corante azul de metileno, azul remazol e de íons metálicos foi destacada por PEZOTI e colaboradores (2014), SILVA e coautores (2012) e MELO (2015). O uso de adsorventes naturais como o Buriti para o processo de adsorção de efluentes em águas é de grande interesse, tanto para a pesquisa científica quanto para pesquisa econômica e social, pois o uso em larga escala destes resíduos pode em um futuro breve ser grande fonte de renda e bem estar social (COELHO et al., 2014) .

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de biossorção dos pecíolos de Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*) como adsorvente natural na remoção dos íons Cobre (II) e do corante Azul de Metileno em soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar o material adsorvente pela técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Térmica (TG) e o Ponto de Carga Zero (PCZ);
- ✓ Avaliar os efeitos das variáveis: pH e tamanho da partícula;
- ✓ Realizar experimentos de cinética para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno;
- ✓ Aplicar os dados obtidos aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula;
- ✓ Avaliar o mecanismo de adsorção para o metal Cu (II) e para o corante Azul de Metileno usando os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O problema ambiental dos metais

A contaminação dos recursos hídricos tem sido ocasionada principalmente em função das atividades industriais como mineração, curtume, baterias, papel, atividades agrícolas como uso de fertilizantes e agrotóxicos que despejam efluentes que apresentam metais em sua constituição sendo os mais comuns Ni(II), Pb(II), Cr(III), Cd(II), Cu(II), Zn(II) e Fe(II) (DA SILVA, 2014). A maioria dos metais é prejudicial a uma variedade de espécies vivas, incluindo os seres humanos (PIMENTEL, 2011). Mesmo em baixas concentrações, os metais causam sérias doenças nos rins e nos ossos. A contaminação ocorre através da inalação ou ingestão, essa última, causada pela capacidade das plantas de bioacumular os metais (RODRIGUES et al., 2006).

Os metais podem ser encontrados em seu estado elementar, o que indica que não sofreram modificações, ou em forma de complexos, que são espécies químicas não degradáveis. Por isso, uma vez depositados no meio ambiente, podem distribuir-se no ar, água, ou solo, às vezes mudando seu estado de oxidação, ou incorporando-se aos seres vivos (RAMACHANDRA et al., 2005; SHUKLA et al., 2006).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) dispõem sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e corpos hídricos, complementando e alterando a Resolução 357/2005 visando restringir a quantidade de substâncias tóxicas que serão lançadas nos efluentes. A Resolução atribui valores máximos permitidos (VMP) das concentrações de Zinco, Cobre, Cromo e Níquel.

A Tabela 1 apresenta os VMP para lançamento nos efluentes de acordo com a Resolução 430/2011.

Tabela 1: Valores máximos permitidos de alguns metais nos efluentes.

Metais	Conama nº 430/2011
Zinco	5,0 mg/L Zn
Cobre	1,0 mg/L Cu
Cromo (III)	1,0 mg/L Cr (III)
Cromo (VI)	0,1 mg/L Cr (VI)
Níquel	2,0 mg/L Ni

Fonte: BRASIL, 2011.

Os metais também podem afetar a fertilidade dos solos e no caso de aquíferos e águas superficiais, pode ocorrer um sério comprometimento do uso desse recurso como fonte de água para o consumo humano (PINO, 2005). A contaminação do meio ambiente por metais tóxicos é resultado geralmente de atividades antropogênicas, principalmente atividades industriais, agrícolas e do descarte de resíduos (CAZIÑARES, 2000).

Metais são notáveis por sua ampla dispersão ambiental; sua tendência a acumular-se em determinados tecidos do corpo humano; e o seu potencial global tóxico mesmo em níveis relativamente menores de exposição[...] Eles estão presentes em praticamente todas as áreas do consumo moderno como no uso para cosméticos; medicamentos; alimentos processados; produtos de cuidados pessoais. Alguns metais, tais como cobre e ferro, são essenciais para a vida e desempenham um papel insubstituível, por exemplo, o funcionamento de sistemas enzimáticos. Outros metais são xenobióticos, ou seja, eles não têm nenhum papel útil na fisiologia humana (e na maioria dos outros organismos vivos) e, ainda pior, como no caso do chumbo e mercúrio, podem ser tóxicos, mesmo em pequenos níveis de exposição. Mesmo os metais que são essenciais, no entanto, tem o potencial de virar prejudicial em níveis muito elevados de exposição, um reflexo de um princípio básico de toxicologia (RAMACHANDRA et al., 2005).

Os metais podem apresentar uma toxicidade alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (UCUN et al., 2002).

3.1.1 Cobre

O cobre é um dos poucos metais que ocorrem na natureza em estado puro, seu uso é bastante difundido desde a antiguidade. O elemento pode ser encontrado na natureza em diferentes formas de compostos minerais, tais como CuS , CuFeS_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dentre outros (MELO, 2015). O cobre é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre com cerca de 0,007%, sendo empregado na indústria elétrica, automobilística, mineração, fertilizantes, utensílios domésticos, tubulações de água e outras aplicações (RAMOS, 2005; PARMAR e THAKUR, 2013). Aproximadamente

40% da produção anual de cobre são consumidas na preparação de ligas, principalmente com zinco, estanho, alumínio e níquel.

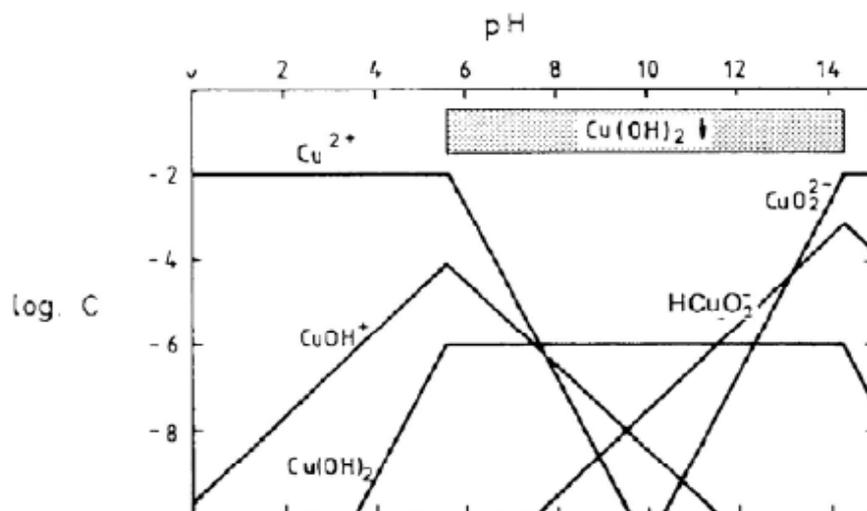
O cobre pode estar presente na respiração celular, formação óssea, desenvolvimento do tecido conjuntivo, mielinização do sistema nervoso central, queratinização e pigmentação de tecidos, além de ser componente essencial de diversas metaloenzimas (ARARAKI, 2010).

É um dos principais metais de transição presente no organismo humano, apresentando um papel fundamental nos seres vivos (ISECKE, 2012). Seu consumo diário em adultos varia entre 0,9 e 2,2 mg dia⁻¹ e em crianças de 0,6 e 0,8 mg dia⁻¹. A falta de cobre no organismo pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. No entanto, a ingestão excessiva de compostos como sulfato de cobre pode causar câibras, vômitos, convulsões, doenças – como a doença de Wilson que se caracteriza pela falta de coordenação motora e deterioração mental progressiva e até mesmo a morte (SALVADOR, 2009).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral a produção nacional de cobre concentrado em 2013 alcançou um total de 270.979 t, distribuída nos estados do Pará (68%), Goiás (23,7%) e Bahia (8,3%) (DNPM/Sumário Mineral, 2014).

O diagrama de especiação do Cobre em função do pH se encontra na Figura 1. De acordo com o diagrama observa-se que até próximo de pH 5,5 os íons de cobre se encontram na forma sua forma livre. (MELO, 2015).

Figura 1: Diagrama do logaritmo da concentração C (em mol/L) em função do pH para espécies de Cobre (II).



Fonte: SALVADOR, 2009.

Acima do pH 5,5 começa a ocorrer a precipitação do mesmo na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. À medida que o pH aumenta, ocorre a formação de ânions solúveis CuO_2^{2-} e HCuO_2^- , devido a dissolução dos hidróxidos (SALVADOR, 2009).

3.2 Corantes

Os corantes são objetos de numerosas atividades comerciais. Existem mais de oito mil diferentes corantes sendo vendidos. Os corantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e possuem estruturas diferentes podendo ser classificado de diferentes formas: pela estrutura química, pela forma que fixam as fibras têxteis e pela sua solubilidade (PINTO, 2010).

A grande parte dos corantes fabricados destina-se a indústria têxtil, em seguida vêm às indústrias de artesanato, de couro e de papel, indústrias alimentícias, cosméticos, tintas e plásticos (AHMAD et al., 2014; ROSA, 2009).

Moléculas de corantes possuem dois tipos de componentes: os cromóforos responsáveis pela cor, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos, além de conferir a molécula solubilidade em água pelo aumento da afinidade próximo as fibras (AHMAD et al., 2014).

De acordo com GUARATINI e ZANONI (2000) os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação nas fibras têxteis são:

Corantes Ácidos: apresentam grupo aniônico com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, através dos quais estabelece a ligação com as fibras, por formação de ligações iônicas. Utilizados para colorir nylon, lã, seda, acrílicos modificados, papel, couro, tintas de cartucho jato de tinta, produtos alimentares e cosméticos. São corantes hidrossolúveis e um exemplo é o corante amarelo ácido.

Corantes dispersos: possuem agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra. Utilizado principalmente em poliéster, nylon, celulose, acetato de celulose e fibras acrílicas. Esses corantes são insolúveis em água e um exemplo é o V- corante vermelho de lonamina KA.

Corantes diretos: são compostos aniônicos solúveis em água. Caracterizam-se por tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals e pontes de

hidrogênio como o corante direto vermelho do congo. Utilizados também no tingimento de algodão, papel, couro e nylon.

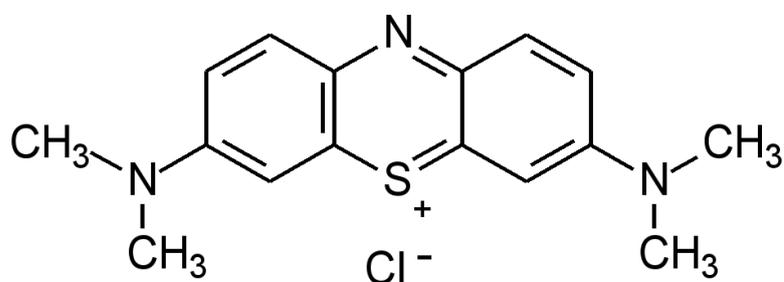
Corantes reativos: são corantes contendo um grupo reativo capaz de formar ligações covalentes com grupo hidroxilas das fibras celulósicas, com grupo amino, hidroxilas e tióis das fibras proteicas e também com grupo amino das poliamidas. Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona. Utilizados para colorir algodão e outras celulosas.

Corantes catiônicos: apresentam grupo catiônico, assim como os corantes ácidos se ligam através de ligações iônicas com grupos de carga oposta presentes nas fibras. Utilizado para colorir papel, poliacrilonitrila, nylons modificados, poliésteres modificados e para coloração de células. São corantes hidrossolúveis e como exemplo, destacamos o corante azul de metileno.

3.2.1 Azul de Metileno

O corante Azul de Metileno (AM) foi descoberto por Heinrich Caro em 1876, e inicialmente ganhou grande importância como corante bacteriológico e como indicador nos campos da biologia e da química. É um composto químico aromático heterocíclico, de composição química $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3 H_2O$ (Figura 2). É um corante catiônico, ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions “azul de metileno”. É um sólido, bastante solúvel em água e etanol, sendo que em solução apresenta coloração azul (SALLEH et al., 2011). Recentemente vem sendo empregado em estudos de adsorção com adsorventes alternativos.

Figura 2: Estrutura do corante azul de metileno.



Fonte: FERRERO, 2007.

Os corantes são altamente detectáveis a olho nu, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, sendo visíveis em alguns casos mesmo em baixa concentração. Os efluentes provenientes de indústrias de corantes, quando não tratados convenientemente, são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água colocando em risco todo sistema aquático (GUARATINI e ZANONI, 2000).

3.3 Métodos Utilizados na Remoção de Poluentes

As formas como os contaminantes estão em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional.

Vários métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais contaminados por uma elevada concentração são estudados, tais como: precipitação química, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa, troca iônica, oxidação/redução que são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica e/ou econômica (MATOS, 2014).

O processo de precipitação nem sempre garante que a concentração do contaminante esteja dentro dos níveis máximos estabelecidos pela legislação específica, além de produzir, em alguns casos, resíduos difíceis de serem tratados. Por outro lado, resinas poliméricas (de troca-iônica ou quelantes) são bastante eficientes, porém de alto custo (RODRIGUES et al., 2006).

A osmose reversa é um processo em que os metais são separados por uma membrana semipermeável a uma pressão maior do que a pressão osmótica provocada pelos sólidos dissolvidos em águas residuais. A desvantagem deste método é o alto custo (AHALYA et al., 2003).

Adsorção usando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de contaminantes, porém o alto custo do carvão ativado restringe o seu uso. Portanto, alternativas mais baratas e eficazes são priorizadas. Materiais alternativos como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (IGWE e ABIA, 2007).

A remoção de poluentes seja na forma catiônica ou aniônica utilizando biomassa, é uma alternativa promissora para a resolução do problema ambiental dos

metais e dos corantes, devido à afinidade natural que os compostos biológicos (biomassa) têm principalmente por elementos metálicos (DA SILVA et al., 2014).

A Tabela 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento contendo metais.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento de metais tóxicos.

Método	Desvantagem	Vantagem
Precipitação Química e Filtração	Para altas concentrações Separação difícil Não muito efetiva	Simple Baixo custo
Oxidação e Redução Biológica	Taxa de conversão lenta Sensível ao clima	Mineralização
Oxidação e Redução Química	Requer agentes químicos	Mineralização
Tratamento eletroquímico	Para altas concentrações Custo elevado	Possibilita a recuperação de metais
Osmose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca iônica	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Possível recuperação de metais
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Sorventes convencionais – carvão

Fonte: PINO, 2005.

3.4 Adsorção

A adsorção pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida ou líquida (VALENCIA, 2007). O adsorvente é o sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsorvato.

No processo de adsorção é a posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente que determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente

determinando assim se o processo é físico ou químico (McKay, 1996). A principal diferença entre esses dois processos é que, enquanto o processo físico é rápido, não específico e reversível, a adsorção química é limitada a alguns poucos ligantes com ligações mais estáveis (ISECKE, 2012).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química. A Tabela 3 exhibe uma comparação entre adsorção física e adsorção química.

Tabela 3: Comparação entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> • Forças de Van der Waals. • Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol. • A espécie adsorvida conserva sua natureza. • A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente. • Especificidade baixa. • Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato. • Energia de ativação baixa. • Adsorção possível em multicamadas. • Fácil dessorção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ligações Químicas. • Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol. • A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente. • A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente. • Especificidade elevada. • A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas. • Energia de ativação pode ser elevada. • Adsorção no máximo em monocamadas. • A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: PINO, 2005.

Na fisiossorção as moléculas são adsorvidas por meio de forças de Van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato, que tornam as moléculas fisicamente ligadas ao adsorvente. São ligações fracas, porém tem longo alcance. E é um processo reversível e dependente da temperatura e pressão (CALFA e TOREM, 2007). A fisiossorção

corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (ANDIA, 2009).

Na quimiossorção, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente, por meio das valências livres dessas moléculas havendo a formação de ligações químicas. Forma-se uma única camada (monocamada) da substância adsorvida na superfície do adsorvente (MONTEIRO, 2009). A formação de ligações químicas durante o processo de adsorção faz com que este seja mais seletivo, dependendo da natureza das substâncias envolvidas. É irreversível e ocorre em baixas temperaturas e pressões.

3.4.1 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção que expressam a relação entre a quantidade do poluente que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do poluente em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura. O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada com o contaminante e o biossorvente a uma temperatura constante (DA SILVA, 2014).

As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelos poluentes. O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente (COELHO et al., 2014).

De acordo com MOHAN e PITTMAN (2006) as isotermas podem ser determinadas a partir de experimentos em que a massa do material adsorvente é agitada em um volume de uma solução com concentração inicial de soluto em uma determinada temperatura após um tempo até o equilíbrio.

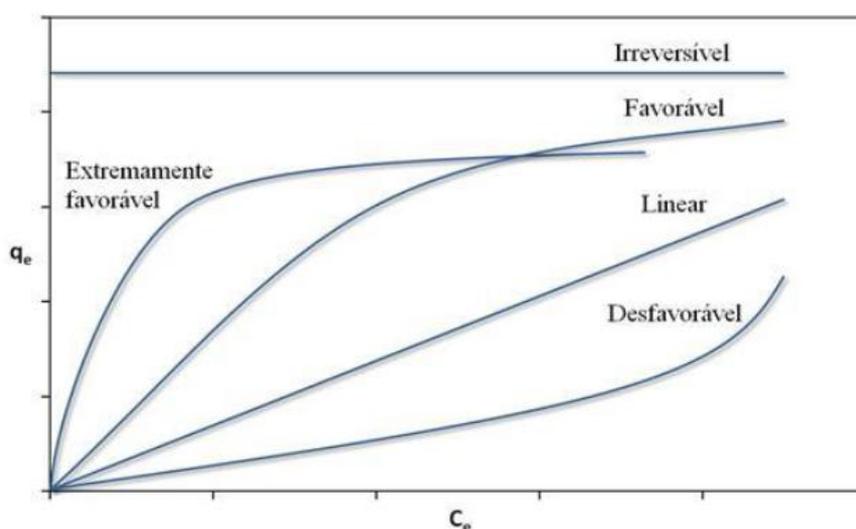
Conforme SCHIMMEL (2008) a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorvato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

As isotermas em batelada são obtidas colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando a concentração de

cada solução. O sistema formado permanece em agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução (TAN et al., 2007).

As isotermas podem apresentar várias formas, como observado na Figura 7, que fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A forma das isotermas de adsorção depende da natureza do adsorvato (PINO, 2005).

Figura 3: Isotermas de adsorção

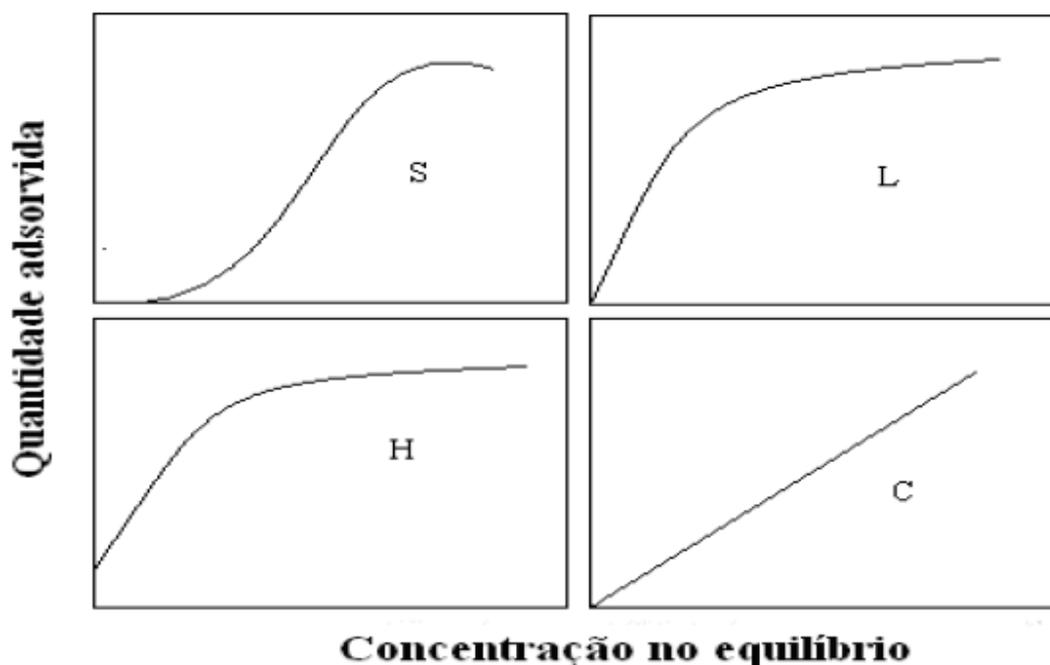


Fonte: MELO, 2015.

Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima de adsorção. Isotermas côncavas são chamadas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Isotermas convexas são chamadas desfavoráveis devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (DA SILVA, 2014). Os modelos clássicos mais usados de isotermas são os de Langmuir e Freundlich, que geralmente ajustam bem os resultados experimentais.

GILES apud PINTO (2010, p.25) classificaram as isotermas de adsorção em quatro classes principais de acordo com a inclinação inicial e cada classe foi subdividida em vários subgrupos baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (sigmoide), H (grande afinidade), L (Langmuir) e C (constantes). A classificação das isotermas é apresentada na Figura 8.

Figura 4: Classificação das isotermas de Adsorção segundo Giles (1960).



Fonte: PINTO, 2010.

A isoterma do tipo S mostra que adsorção inicial é baixa e aumenta com o número de moléculas adsorvidas. Nesse tipo de isoterma a afinidade entre adsorvente e soluto é baixa. A isoterma L possui uma inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Existe alta afinidade entre o adsorvente pelo soluto a baixas concentrações. A isoterma H pode ser obtida em sistemas em que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. A isoterma do tipo C representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente resultando em uma curva de aspecto linear. As isotermas do tipo H e L são muito próximas podendo ser consideradas em alguns casos do mesmo tipo (GILES apud PINTO, 2010).

A análise dos dados da isoterma por diferentes modelos é um passo essencial para encontrar um modelo que mais se adéqua aos dados experimentais. A aplicabilidade do modelo de isoterma para um dado estudo de adsorção é feita comparando os valores dos coeficientes de determinação (R^2) (GOMES, 2015).

A regressão linear é o método mais utilizado para a determinação de parâmetros isotérmicos. No entanto, alguns estudos alertam sobre erros resultantes de métodos de linearização considerando a abordagem matemática não linear um método mais robusto e rigoroso (MELO et al., 2013; HO et al., 2002). Por isso a função escolhida nesse estudo foi a soma dos quadrados dos erros (ERRSQ) (Equação 1) que é a função de erro

mais utilizada na literatura para altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração.

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^p (q_{exp} - q_{cal})_i^2 \quad \text{Equação 1}$$

onde q_{exp} é o valor experimental da amostra e q_{cal} é o valor correspondente estimado com o modelo da isoterma. A análise estatística foi realizada com o software Microsoft Excel.

3.4.1.1 Isotermas de Langmuir

A teoria de Langmuir assume a existência de uma monocamada de distribuição homogênea dos sítios e energias de adsorção, não havendo interações entre as moléculas adsorvidas (PINO e TOREM, 2011). E fornece uma relação matemática relativamente simples. O modelo de Langmuir foi derivado da adsorção de gás em carvão ativado (ANDIA, 2009).

Esse modelo descrito pela Equação 2, assume que todas as forças que atuam no processo adsorptivo são similares em natureza às aquelas que envolvem uma reação química e que a adsorção se resume a uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas. Assim, a isoterma de Langmuir é tida como o modelo mais simples entre as demais isotermas de adsorção e considera-se que o sistema é ideal com adsorção em monocamada (CAPORALIN, 2011).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_{ads} \cdot C_e}{(1 + k_{ads} \cdot C_e)} \quad \text{Equação 2}$$

onde: q_e é a quantidade de metal adsorvido em mg/g; $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção em mg/g; C_e é a concentração do soluto em equilíbrio em mg/L e k_{ads} é a constante relacionada com a energia de adsorção.

Os valores de K_{ads} e $q_{m\acute{a}x}$ podem ser determinados reorganizando a Equação 2 na forma da Equação 3 abaixo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot k_{ads}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 3}$$

A representação gráfica de C_e/q_e versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{m\acute{a}x}$ e a interseção com o eixo C_e/q_e igual a $1/(q_{m\acute{a}x} \cdot k_{ads})$. Bons sorventes são aqueles que possuem um alto valor de $q_{m\acute{a}x}$ e um forte declive na isoterma de sorção inicial, ou seja, baixo valor de k_{ads} (AHMAD e KUMAR, 2010).

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante chamado de parâmetro de equilíbrio que é definido pela Equação 4. O valor do parâmetro R_L está relacionado à qualidade da adsorção. Valores entre 0 e 1 representam uma adsorção favorável, um valor igual a 1 representa uma adsorção linear, valores superiores a 1 representam uma adsorção desfavorável e um valor nulo representa uma adsorção irreversível (HAMEED et al., 2008). O cálculo é feito através da equação abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ads} \cdot C_0} \quad \text{Equação 4}$$

onde C_0 é a concentração inicial (mg/L) de adsorvato utilizada nos experimentos.

3.4.1.2 Isotherma de Freundlich

Está baseada em superfícies heterogêneas, onde a energia de distribuição para os sítios ativos de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento da sua concentração, em sistemas diluídos (AZIZIAN, 2004). A principal restrição desse modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (SCHIMMEL, 2008). Esse modelo empírico é descrito pela Equação 5 a seguir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

onde: K_F e n são constantes que devem ser avaliadas para cada adsorvato de uma dada temperatura. K_F indica a capacidade da adsorção do adsorvente; n indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção.

A Equação 6 é utilizada de forma linear, aplicando-se logaritmos a ambos os lados da Equação 5 para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log K_F \quad \text{Equação 6}$$

Assim é calculada a constante de Freundlich (K_F), que indica a intensidade de adsorção, e $1/n$ que informa se a adsorção é um processo favorável ou desfavorável. Quanto maior for o valor de K_F , maior é a capacidade de adsorção; o valor de n representa a heterogeneidade e deve ser sempre maior 1. Valores de n no intervalo entre 1 e 10 indicam uma boa adsorção, e mais energeticamente heterogêneos são os sítios de adsorção.

O gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_e$ é uma reta com interseção igual a $\log K_F$ e inclinação igual a $1/n$. Portanto através do coeficiente angular da reta pode-se calcular n e através do coeficiente linear é calculado o valor o valor de K_F (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

3.4.1.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin considera que os calores de adsorção de todas as moléculas contidas na camada geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido devido às interações adsorvente-adsorvato (ALVES, 2012). A adsorção se caracteriza pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007). Esse modelo é descrito pela Equação 7:

$$q_e = a_T \cdot \ln K_T + a_T \cdot \ln C_e \quad \text{Equação 7}$$

onde: K_T é a constante da ligação em equilíbrio (mg/L) correspondendo a energia máxima de ligação e a_T pode ser descrito sendo RT/B , onde R é a constante dos gases (8,314J kJ/mol.K), T é a temperatura (K) e B é constante relacionada com o calor de adsorção. Os parâmetros (K_T e a_T) são determinados através da intersecção e da inclinação ao plotar q_e (mg/g) versus $\ln C_e$.

3.4.1.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza química ou física (FÁVERE et al., 2010). A isoterma D-R é mais geral que a adsorção de Langmuir, uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante (DEMIRAL et al., 2008). A Equação 8 representa o modelo D-R, e a Equação 9 representa o potencial de Polanyi.

$$\ln q_e = \ln q_m - B_1 \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Equação 8}$$

$$\varepsilon^2 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Equação 9}$$

onde, q_m refere-se a capacidade máxima de adsorção teórica (mg/g); B_1 é a constante isotérmica relacionada com a energia livre média de adsorção por mol do adsorvato e ε é o potencial de Polanyi (sendo R a constante dos gases (8,314J kJ/mol.K); T é a temperatura absoluta em (K).

O valor de q_m e B_1 são obtidos por meio dos coeficientes linear e angular do gráfico $\ln q_e$ versus ε^2 .

A energia livre (E) de adsorção por molécula de adsorvato (KJ/mol) envolvida no processo, e é calculada pela Equação 10 abaixo:

$$E = \sqrt{\frac{1}{-2 \cdot B_1}} \quad \text{Equação 10}$$

onde a magnitude E determina o tipo de processo de adsorção. Se o valor de E estiver entre 8 e 16 KJ/mol, o processo de adsorção ocorre quimicamente envolvendo ligação química (ligação covalente). Se o valor de E estiver abaixo de 8 KJ/mol o processo ocorre fisicamente, envolvendo ligações fracas tipo de Van der Waals (AHMAD e KUMAR, 2010).

Esse modelo assume a existência de um potencial de adsorção e a energia livre de adsorção é relacionada ao grau de preenchimento dos poros, assim a aplicação desses modelos matemáticos as isotermas experimentais mostra que a natureza do adsorvato afeta o processo de adsorção (FREITAS, 2007).

3.4.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Porém a eficiência de um dado soluto depende de vários fatores como área superficial, propriedades do adsorvente e adsorvato, temperatura do sistema e pH do meio (SCHIMMEL, 2008).

- **Área superficial específica**
A quantidade de sítios é proporcional à área superficial específica, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície.
- **Propriedades do adsorvente**
A capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.
- **Propriedades do adsorvato**
O tamanho da espécie é muito importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. A polaridade do adsorvato também possui grande influência, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente conforme a polaridade.
- **Temperatura**
O efeito da temperatura afeta a velocidade de adsorção, interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas da fase fluida. Dependendo das substâncias envolvidas no processo de adsorção, o aumento da temperatura pode influenciar na capacidade de adsorção.
- **pH do meio**
O pH inicial da solução influencia no processo de adsorção, pois na superfície do material adsorvente há presença de grupos funcionais de cargas negativas ou positivas. Assim variando o pH da solução as cargas podem dissociar-se ou protonar-se.

3.4.3 Biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada da seguinte forma de acordo com PINO (2005):

- Biomassa natural: Produzida na natureza, sem intervenção humana.
- Biomassa produzida: Cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável.
- Biomassa residual: Gerada como subproduto de atividades antropogênicas, tais como: processos agropecuários e processos fermentativos.

Os adsorventes naturais são denominados biossorventes e apresentam na sua parede celular uma ampla variedade de grupos orgânicos como ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas que podem reter contaminantes na sua superfície (BATISTA, 2014). Sua vantagem principal é que são abundantes na natureza, sem valor comercial que normalmente são descartados na forma de resíduos agroindustriais como resíduos de maçã, sabugo de milho, casca de soja, amendoim e entre outros (MATOS, 2014).

Os materiais lignocelulósicos, chamados particularmente de fibras, são constituídos por macro e microcomponentes. Os macrocomponentes são celulose, lignina e hemicelulose que representam, respectivamente, 40-60%, 10-25% e 20- 40% de peso da biomassa. Os microconstituintes em menores quantidades incluem compostos orgânicos (ésteres, alcoóis, esteroides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio principalmente). As proporções entre os constituintes (que influenciam na estrutura e na composição química das fibras) dependem do material, condições climáticas, idade e processo de degradação (MELO, 2015).

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato. A celulose é o componente essencial de todas as plantas e é o polímero natural existente em maior abundância. Possui fortes ligações de hidrogênio, sendo altamente hidrofílica. As ligações de hidrogênio são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas e torna a celulose altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos (BARBOSA, 2011).

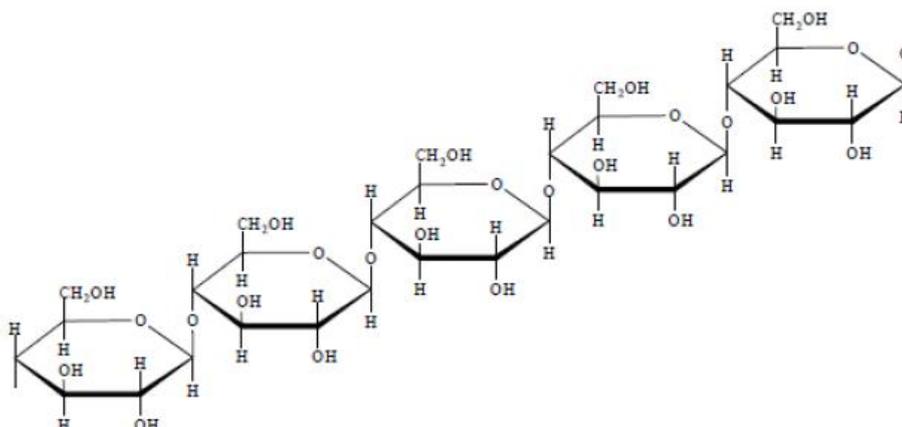
O termo hemicelulose é utilizado coletivamente para denominar grupos distintos de polissacarídeos constituídos por vários açúcares incluindo glicose, xilose, galactose,

arabinose e manose. Normalmente a hemicelulose atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras. Ao contrário da celulose, os constituintes da hemicelulose diferem de planta para planta (BARBOSA, 2011).

A lignina, por sua vez, é um polímero natural de estrutura amorfa, contendo grupos funcionais tais como hidróxidos, carboxilas, metoxílicos, tornando-a potencialmente útil como material adsorvente para remoção de poluentes em água. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e bastantes flexíveis (GUO et al., 2008).

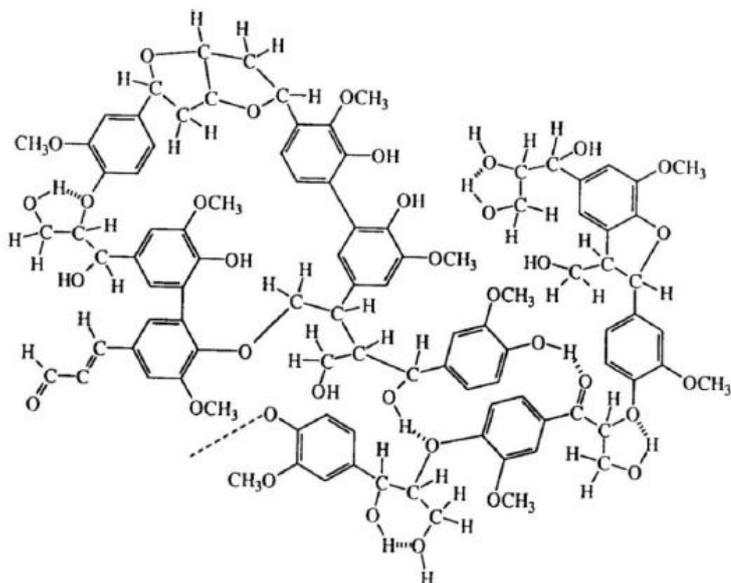
As Figuras 5 e 6 representam as estruturas da lignina e celulose respectivamente.

Figura 5: Estrutura da celulose



Fonte: MATOS, 2014.

Figura 6: Representação da estrutura química da lignina



Fonte: MATOS, 2014.

3.4.4 Biossorção

A crescente conscientização ambiental leva a busca de novas tecnologias para o tratamento de efluentes. Dentre essas tecnologias, é dada grande atenção à técnica de biossorção, devido ao possível potencial de interação entre poluentes orgânicos e materiais biológicos (AHALYA et al., 2003).

Segundo PIMENTEL (2011) a biossorção é capacidade da biomassa em adsorver poluentes em sua superfície através de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, que em pH neutro tornam-se desprotonados, onde a carga negativa é capaz de remover os cátions em solução por meio de processos como complexação, troca-iônica e adsorção.

AKSU (2005) descreve a biossorção como o termo utilizado para indicar uma série de processos metabólicos independentes (adsorção física ou química, interações eletrostática, troca iônica, complexação e outros) que ocorrem essencialmente na parede celular.

De acordo com VOLESKY (2001), bioissorção é definida como uma técnica que utiliza biomassa vegetal ou microbiana, na retenção, remoção ou recuperação de contaminantes tóxicos de um ambiente líquido.

A sorção de poluentes pode ocorrer, eficientemente, por organismos vivos, mortos e até seus detritos. Sendo assim, a bioissorção pode ocorrer em seres vivos ou mortos, enquanto que a bioacumulação apenas pode ocorrer em organismos vivos (ARAKAKI, 2010).

VIEIRA e VOLESKY (2010) afirmam que os materiais biológicos capazes de realizar essa sorção de contaminantes compreendem os micro-organismos (bactérias, microalgas e fungos), vegetais macroscópicos (algas, gramíneas plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de certos vegetais (casca de cereais, bagaço de frutas, sementes). O interesse na bioissorção está na utilização desses materiais na descontaminação de efluentes líquidos a fim de garantir um baixo custo do processo (PITOL, 2011).

Na bioissorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (PINO, 2005).

Na Tabela 4 estão descritos os diferentes grupos funcionais presentes na camada superficial das biomassas, responsáveis pela captação de contaminantes nas soluções.

Tabela 4: Principais grupos funcionais presentes na superfície das biomassas.

Grupo Químico	Formula Estrutural	pK _a	Átomo ligante	Localização
Hidroxila	R-OH	9,5 – 13	O	Polissacarídeos, Ácidos urônicos, Aminoácidos.
Carbonila	>C=O		O	Peptídeos
Carboxila	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$	1,4 – 4,7	O	Ácido urônico, Aminoácidos.
Amina	R-NH ₂	8 – 11	N	Quitosana, Aminoácidos
Amida	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		N	Aminoácidos

Fonte: BUENO, 2007.

BATISTA (2014) utilizou a casca de tangerina como adsorvente, apresentando grande potencialidade para remoção de Pb (II), Cr (III) em efluentes, exibindo boas perspectivas para ser utilizado em processo alternativo de tratamento de rejeito para remoção de metais tóxicos. O valor de $q_{\text{máx}}$ obtido para Pb(II) e Cr(III) foi de 17,24 e 5,77 mg/g respectivamente.

TARLEY e ARRUDA (2004) observaram que a casca do arroz possui uma melhor eficiência na remoção do Cd e Pb. Observou-se que o pH ótimo de remoção foi 4, com uma retenção de 4,23 mg/g para Pb e de 1,42 mg/g para Cd. A maior capacidade de adsorção do chumbo em relação ao cádmio foi devida à diferença de eletronegatividade entre estes metais.

De acordo com BASCI et al., (2004) a casca de trigo foi considerada uma biomassa eficiente na bioadsorção de cobre, por possuir um baixo custo e principalmente por ser um resíduo de fácil obtenção. O tamanho de suas partículas eram aproximadamente de 5 mm, e o valor do pH ótimo foi de 5, com $q_{\text{máx}}$ de 8,34mg/g.

AHLUWALIA e GOYAL (2005) utilizaram os resíduos das folhas de chá para a remoção de chumbo, ferro, zinco e níquel em água. A partir de 20 mg/L de solução

metálica por biomassa de folhas de chá seca, as capacidades máximas de adsorção foram 2,096 mg/g Pb; 79,526 mg/g Fe; 785,549 mg/g Zn e 515,037 mg/g Ni.

AMARASINGHE e WILLIAMS (2007) estudaram a adsorção dos íons cobre e chumbo em resíduos de chá. Observaram que a capacidade de adsorção foi maior na faixa de pH 5- 6, e a captação do metal foi de 48 e 65 mg/g de Cobre e chumbo respectivamente.

As casca de laranja para remoção de Ni (II) em águas residuais de indústrias de galvanoplastia foram estudadas por AJMAL et al., (2000). Verificou-se que a remoção de Ni (II) é dependente da concentração inicial do metal, o pH e da temperatura. A capacidade máxima de adsorção foi de 80 mg/g à 30 °C com pH 6.

A biomassa proveniente do *Pinus sylvestris* para remoção de Cr (VI) de soluções aquosas foi utilizada por UCUN et al., (2002). As condições ótimas de adsorção foram no tempo de 2 h, pH 10 e concentração inicial de 150 mg/L. Assim nessas condições, a capacidade máxima de adsorção foi de 122,2 mg/g obtendo 81,47% de eficiência na remoção.

KADIRVELU e NAMASIVAYAM (2003) empregaram carvão oriundo de fibras de coco para adsorção de cádmio em solução aquosas. Em condições de pH 5,0 e temperatura de 30°C, a capacidade de adsorção 93,4 mg/g.

A remoção de Fe (II) em soluções aquosas com uso de fibras de celulose foram analisadas por SHUKLA, et al. (2006). A capacidade máxima de remoção foi de 2,84 mg/g com o uso de 20 g/L de adsorvente.

MEMON et al., (2008, 2009) testaram a casca de banana como adsorvente para remoção de Cd (II) e Cr (II). Os parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial de íons do metal e temperatura foram investigadas e as condições resultaram em uma adsorção rápida e eficiente (95%, tempo de 10 min). A capacidade de adsorção para o cádmio foi de 35,52 mg/g, e para o cromo a capacidade de adsorção foi de 131,56 mg/g.

Resíduos de cenoura foram analisados por NASERNEJAD et al., (2005) para adsorção de Cr (III), Cu (II) e Zn (II). A capacidade máxima de adsorção para o Cr (III) foi de 45,09 mg/g, para o Cu (II) foi de 32,74 mg/g e para Zn (II) foi de 29,61 mg/g.

GÖKSUNGUR et al., (2003) utilizaram resíduos da levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) como bioissorvente de Cu (II). As células da levedura foram tratadas com hidróxido de sódio, etanol e calor a fim de aumentar sua capacidade de bioissorção. Entre esses métodos de tratamento, o que obteve maior captação de Cu (II) foi no tratamento com hidróxido de sódio com capacidade de adsorção de 21,1 mg/g.

AMORIN e colaboradores (2016) avaliaram o pequi na adsorção de Pb (II) em soluções aquosas. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 35,52 mg/g.

ALFREDO et al., (2015) avaliaram a adsorção do azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. A capacidade máxima de corante removido foi de 48,7mg/g para processo em batelada e 35,8 mg/g para processo de leito fixo. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais.

TAN et al., (2007) estudaram o carvão ativado da fibra da palma como adsorvente de azul de metileno e observaram que os dados se ajustaram melhor com o modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção 277,78 mg/g.

FERRERO (2007) comparou a eficiência da adsorção entre varias espécies de serragem da madeira e o mesocarpo de avelã para o corante azul de metileno e azul ácido. Os dados de equilíbrio foram processados de acordo com Langmuir e o valor da capacidade máxima de adsorção para ambos os corantes foi maior para o mesocarpo de avelã com 76,9 mg/g para o azul de metileno e 60,2 mg/g para o corante ácido.

NAMASIVAYAM et al., (2001) avaliaram a adsorção do corante violeta ácido e azul brilhante ácido em fibra de coco. A capacidade máxima de adsorção foi de 1,65 e 16,67 mg/g respectivamente.

LEAL et al., (2011) estudaram a adsorção do corante azul de metileno no mineral caulinita rosa. Os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com capacidade de adsorção de 14,286 mg/g.

PINTO (2010) estudou a adsorção do corante violeta brilhante 5R remazol por serragem de madeira modificada com anídrico succínico. O modelo de Freundlich obteve melhor coeficiente de determinação, e a capacidade máxima de acordo com o modelo de Langmuir foi de 50 mg/g.

Na Tabela 5 é feita uma comparação entre diversos adsorventes de baixo custo derivados de diferentes resíduos agrícolas para remoção de vários tipos de metais pesado.

Tabela 5: Capacidade de adsorção de diferentes resíduos agrícolas como adsorventes para a remoção de metais tóxicos e corantes sintéticos em solução aquosa.

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade de Adsorção	Referência
Cana de açúcar	Pb (II)	1,75 mg/g	Costa e Yamaura (2007)
Casca de arroz	Cd (II) e Pb (II)	1,42 e 4,23 mg/g	Tarley e Arruda (2004)
Casca de trigo	Cu (II)	10,84 mg/g	Basci et al., (2004)
Farelo de trigo	Cd (II)	12,5 mg/g	Singh et al., (2006)
Folhas de chá	Cu (II) e Pb (II)	48 e 65 mg/g	Amarasinghe e Williams (2007)
Café	Cu (II)	2,0 mg/g	Minamisawa et al., (2005)
<i>Pinus sylvestris</i>	Cr (VI)	122,2 mg/g	Ucun et al., (2002)
Fibras de coco	Cd (II)	93,4 mg/g	Kadirvelu e Namasivayam (2003)
Fibras de celulose	Fe (II)	2,84 mg/g	Shukla et al., (2006)
Casca de banana	Cd (II) e Cr (II)	35,52 e 131,56 mg/g	Memon et al., (2008, 2009)
Casca de batata	Corante azul de metileno	48,7 mg/g	Alfredo et al., (2015)
Carvão ativado	Corante azul de metileno	277,78 mg/g	Tan et al., (2007)
Pseudocaule da bananeira	Corante Azul de remazol	113,23 mg/g	Silva et al., (2010)
Casca de mandioca	Corante violeta remazol	30,86 mg/g	Neto et al., (2013)

3.4.5. Buriti (*Mauritia flexuosa*)

O buritizeiro (Figura 5) é uma palmeira da família Arecaceae, encontrada nos estados do Pará, Amazonas, Amapá, Rondônia, Goiás, Bahia, Minas Gerais, Mato Grosso, Ceará, Maranhão, Piauí e Tocantins. Conhecido também por miriti, coqueiro buriti, carandaguaçu, carandaí-guaçu, muriti, moriti, boriti, palmeira buriti, palmeira dos brejos, mariti, bariti, meriti, ite, aeta e morichi, moreti, palma real, aguaje, carandaí-guazu, ideuí e canaguchi (CARNEIRO, 2011; VIEIRA et al., 2011).

Os frutos são marrom-avermelhados, medindo cerca de 4 a 5 cm de comprimento; o epicarpo é formado por escamas sobrepostas, o mesocarpo é carnoso e alaranjado; o endocarpo não é diferenciado; apresenta uma semente escura com até 2 cm de diâmetro. É um fruto sazonal, onde sua frutificação em maior escala ocorre nos meses de dezembro a junho na maioria das regiões. Pode alcançar cerca de 30 metros de altura e um caule de espessura de 50 cm de diâmetro. Habita os terrenos baixos alagáveis (igapós), às margens de rios e igarapés, formando os característicos miritizais ou buritizais (VIEIRA et al., 2011).

O buriti possui um desenvolvimento lento, é uma palmeira de tronco único e apresenta dificuldades para a reprodução vegetativa, pois depende de uma grande quantidade de água para seu desenvolvimento. Para ser cultivada em lavouras esta espécie apresenta grandes limitações, devendo ser incentivadas e aprimoradas as técnicas de manejo sustentável, pois as áreas de ocorrência de buriti são consideradas Áreas de Proteção Permanente (APP), que é um local onde devem ser mantidas todas as florestas e demais formas de vegetação natural, não devendo ser modificadas para outros tipos de ocupação (CARNEIRO, 2011; VIEIRA et al., 2011).

As folhas são usadas como cobertura para casas, fornecendo fibras para artesanato, empregadas na confecção de esteiras, redes, cordas, chapéus, etc. O buriti também fornece palmito comestível. Do fruto do buriti se extrai o óleo de miriti, comestível e empregado na fritura de alimentos. A sua polpa é bastante apreciada e após a fermentação fornece o vinho de buriti, consumido com açúcar e farinha de mandioca. Também é empregada no preparo de doces, sorvetes, picolés, refrescos, etc. A amêndoa é espessa e duríssima, semelhante ao marfim vegetal, embora de qualidade inferior, presta-se a vários trabalhos, da confecção de botões a pequenas esculturas (EMBRAPA, 2005; VIEIRA et al., 2011).

Os pecíolos de buriti (Figura 6) podem atingir 3 metros de comprimento e podem ser empregados de diversas formas: quando inteiros, é possível construir canoas, camas, sofás; da epiderme dos pecíolos fazem-se esteiras e cortinas; da parte interna e esponjosa do pecíolo é possível encontrar artesanatos esculpidos de formas variadas, como peças decorativas ou brinquedos, além de rolhas de garrafa e gaiola de passarinho (VIEIRA et al., 2011).

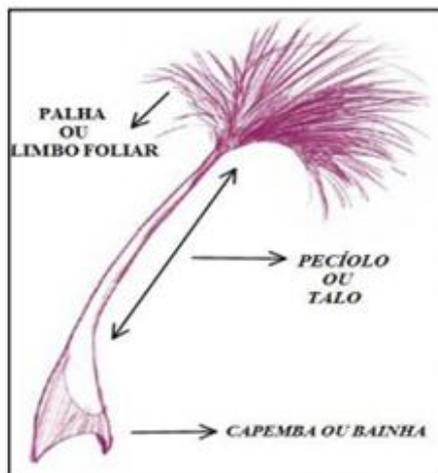
Suas folhas e pecíolos, quando morrem, podem ficar presos por vários meses à palmeira antes de cair. Quando as folhas verdes são retiradas da palmeira, para serem utilizadas na cobertura de casas, a maior parte do pecíolo (talo) fica no tronco ou é descartada em seguida, sem nenhuma reutilização (ANDRADE, 2014).

Figura 7: Buritizeiro em áreas alagadas



Fonte: ANDRADE, 2014.

Figura 8: Partes da folha de Buriti



Fonte: ANDRADE, 2014.

PEREIRA e colaboradores (2003) realizaram a caracterização química da fibra de buriti, a qual apresentou teor de lignina de 16,94%, celulose 69,41%, hemicelulose de 16,1%. Assim, pelos valores encontrados, as fibras apresentam-se como um material com alto teor de celulose e baixo teor de lignina.

ANDRADE (2014) produziu carvão ativado utilizando os pecíolos da palmeira de Buriti, e avaliou sua adsorção com corante têxtil Amarelo FN-2R Cibacron em solução aquosa. Os testes de adsorção demonstraram resultados satisfatórios com o uso do carvão ativado do material adsorvente quando comparada a um carvão de uso comercial.

PINTO e colaboradores (2012) utilizaram o caroço de buriti como matéria prima para produção do carvão ativado, e estudaram sua adsorção em sistema de batelada de uma solução de Cobre (II). Os resultados mostram haver uma adsorção favorável sendo mais bem descrita pelo modelo de Langmuir.

SILVA et al., (2012) investigaram a remoção do corante azul remazol usando como adsorvente os pecíolos de buriti. A isoterma de Multicamada foi a que se adequou melhor aos dados experimentais.

3.5 Cinética de Adsorção

Os estudos da cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente (DA SILVA et al., 2014). As características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução influenciam diretamente a cinética de adsorção. As características principais do adsorvato são referentes à massa molar, solubilidade e tamanho da partícula. Já no adsorvente é relevante a estrutura do poro e a área superficial. Quanto a solução aquosa ou efluente os fatores são pH, temperatura e concentração inicial (OLIVEIRA, 2013).

Os cálculos para entender os parâmetros cinéticos são importantes nos processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido (ANDIA, 2009).

A cinética de adsorção pode então ser analisada através de modelos matemáticos. Os modelos cinéticos mais utilizados de acordo com a literatura são pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e avaliação dos dados, por análise do coeficiente de determinação da reta (R^2), que deve ter um valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório (ANDIA, 2009).

3.5.1 Modelo pseudoprimeira ordem de Lagergren

Lagergren em 1898 estabeleceu uma das primeiras equações para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido (MESTRE et al., 2009). Esse modelo descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção e é representada pela Equação 11.

A desvantagem de aplicação desse modelo está no fato de não se ajustar bem aos dados experimentais em toda faixa de tempo, sendo aplicável somente para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (DA SILVA et al., 2014).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad \text{Equação 11}$$

onde: q_e : é a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg/g); q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg/g); k_1 : constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); t : tempo de reação (min).

Esse modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios disponíveis no material adsorvente. A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ em função de t (OLIVEIRA et al., 2009), cuja inclinação é igual a k_1 e a intersecção é igual a $\log q_e$.

3.5.2 Modelo pseudossegunda ordem

Ao contrário do modelo pseudoprimeira ordem, esse modelo prediz o comportamento cinético sobre toda faixa de tempo de adsorção (ANDIA, 2009). Esse processo de natureza química envolve a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

O modelo pseudossegunda ordem é expressa pela Equação 12:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Equação 12

onde: k_2 constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mg.min).

Se a cinética pseudossegunda ordem é aplicável, um gráfico t/q_t versus t deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear $(1/k_2(q_e)^2)$ e coeficiente angular $(1/q_{eq})$. O valor da constante (k_2) é obtida através do coeficiente linear da reta (MONTEIRO, 2009; OLIVEIRA et al., 2009).

3.5.3 Modelo de difusão intrapartícula

O mecanismo de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato pode envolver diversas etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros (AHMAD e KUMAR, 2010). O coeficiente de difusão intrapartícula (K_i) é definido pela Equação 13:

$$K_i = \frac{Q_t}{t^{0,5}}$$

Equação 13

onde, Q_t é a quantidade adsorvida de adsorvato no tempo em (mg/g) e t é o tempo de agitação ($\text{min}^{0,5}$).

Esse modelo determina a velocidade a velocidade de adsorção, e a representação da quantidade de adsorvato adsorvido Q_t em função da raiz quadrada do tempo de adsorção dará uma linha reta que passa pela origem, cujo valor de K_i ($\text{mg/g min}^{0,5}$) pode ser obtido pela inclinação da curva (SILVA, 2012).

4. METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no Laboratório de Química do Departamento de Química Ambiental da Universidade Federal do Tocantins – UFT.

4.1 Material Adsorvente

Os pecíolos de Buriti (cinco matrizes distintas) foram coletados na cidade de Gurupi – TO. A biomassa foi triturada em dois moinhos: primeiro o moinho Modelo: TE – 680 Séries: 962445 TECNOCAL EQUIP. LABORATORIAIS, onde a biomassa foi pré-triturada e em seguida no moinho de facas Modelo: SL – 30 SOLAB que forneceu à biomassa uma granulometria menor.

Posteriormente foi realizado o peneiramento da biomassa a fim de garantir frações (f) diferentes sendo que a $f < 250 \mu\text{m}$ foi utilizada nos experimentos de Cu (II), e utilizamos o papel filtro de 80 g/m^2 como sistema de filtração. Para o corante Azul de Metileno foi utilizado a $f > 500 \mu\text{m}$ devido o emprego de um sistema de filtração (fibra sintética) onde as partículas de maiores dimensões ficaram retidas com facilidade.

Em seguida a biomassa foi lavada com água destilada para retirar sais e compostos que causam coloração na solução. Foram realizadas três lavagens, onde na última lavagem não se percebeu mais mudança na coloração da solução. Posteriormente a biomassa foi filtrada e seca em estufa a 50°C .

4.2 Preparo da solução do metal Cobre e do corante Azul de Metileno

As soluções de Sulfato de Cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da marca Synth utilizadas nos experimentos foram diluídas a partir de soluções estoques preparadas numa concentração de 1.000 mg/L . Foram realizados ensaios em batelada com concentração de Cu(II) variando entre 5 e 500 mg/L . Realizaram-se controles experimentais contendo soluções de Cu (II) sem adsorvente para investigar a possível precipitação de metal, a sorção sobre o aparelho de filtração e paredes de frasco.

As soluções de Azul de metileno com concentração estoque de 500 mg/L foram diluídas a fim de se obter as concentrações desejadas para os experimentos variando entre 1 e 25 mg/L.

Todas as experiências foram realizadas em triplicata em condições idênticas tanto para o metal como para o corante.

4.3 Determinação de Cu (II) e AM

As absorbâncias de cada solução em diferentes concentrações foram lidas utilizando espectrofotômetro UV-VIS mod. T 60 da PG INSTRUMENTS e cubetas de quartzo de 1 cm.

As amostras de Cu (II) foram complexadas com Hidróxido de Amônio (NH_4OH) a fim de se obter uma melhor sensibilidade e a absorbância foi mensurada em 605 nm. Este método produz um limite de detecção e quantificação igual a 3,87 e 12,91 mg/L respectivamente. As incertezas das medidas (desvio padrão relativo) foram estimadas em torno de 5%.

As amostras de azul de metileno foram lidas no espectrofotômetro com absorbância de 664 nm.

O valor da absorbância é relacionado a uma variável do gráfico assim pode se obter a curva de calibração na Figura 9 e 10 abaixo.

Figura 9: Curva de calibração Cu (II).

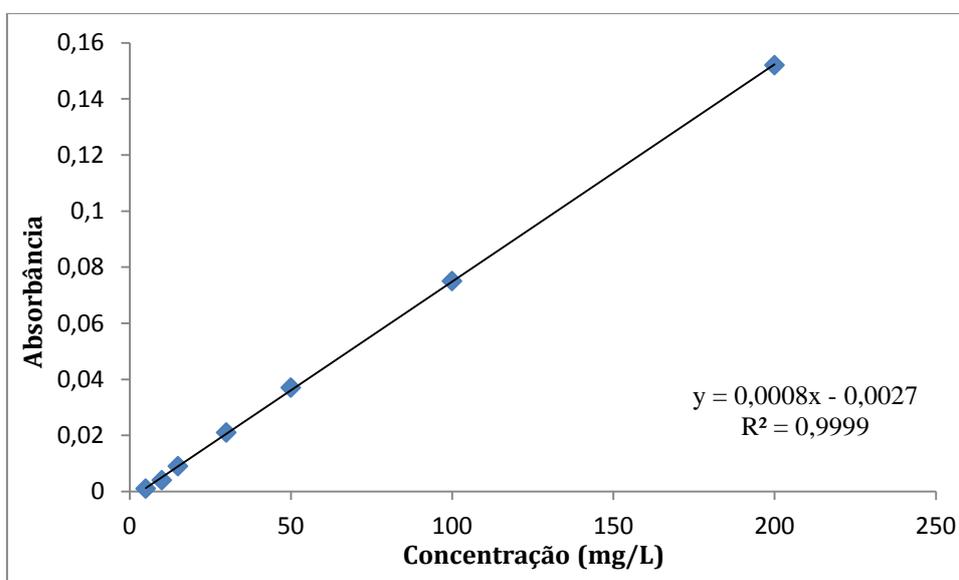
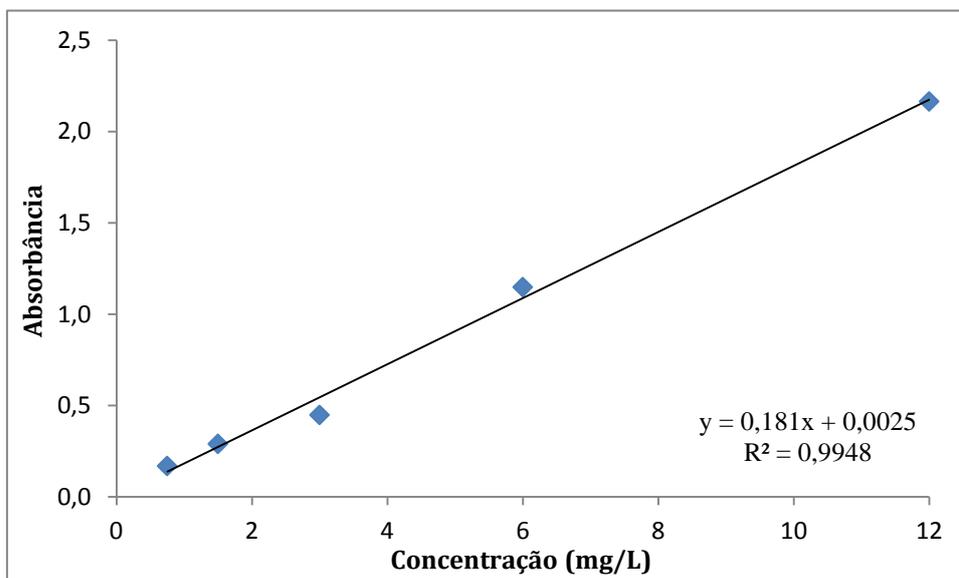


Figura 10: Curva de calibração AM.



4.4 Caracterização

4.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia do infravermelho é uma técnica instrumental que evidencia a presença de vários grupos funcionais. A análise foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esse método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula – níveis vibracionais. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos (SILVA, 2012).

O espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier foi realizada em espectrômetro Nicolet iS 10 da Thermo Scientific em biomassa bruta (BB) e em biomassa adsorvida com Cobre(II) (BCu) com concentração de 100 mg/L e a fração granulométrica $f < 250 \mu\text{m}$. Os espectros de FTIR foram obtidos pela técnica Attenuated Total Reflection (ATR) acoplado a um cristal de germânio, na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , 32 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Através da microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia de energia dispersiva é possível captar e medir diversas radiações provenientes da interação elétron-amostra. Essas técnicas oferecem informações sobre a morfologia da superfície e composição química dos materiais (ZAGO, 2010).

Na microscopia eletrônica a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. A interação desse feixe de elétrons com a superfície da amostra gera uma série de radiações emitidas com elétrons secundários, elétrons retroespalhados e entre outros.

A fim de caracterizar a morfologia da superfície, as amostras de Buriti após adsorção com Cobre (II) ($f < 250 \mu\text{m}$) em concentração de 100 mg/L, foram montadas sobre uma lâmina de vidro, fixada com uma cola de prata e revestidas através de uma deposição de grafite para formar cobertura ultrafina de material eletricamente condutivo. Foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (FEI modelo Quanta 450). As amostras também foram analisadas quanto à composição química por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) (EDAX AMETEK). As análises foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Alguns estudos mostram que RMN ^{13}C é mais apropriado que o RMN ^1H para caracterização de derivados de celulose (PINTO, 2010), pois fornece informações sobre a estrutura da molécula e ocorrem menos sobreposições no espectro ^{13}C .

O espectro de RMN é uma técnica espectroscópica baseada na absorção de energia na faixa da radiação das radiofrequências, usada para determinar a estrutura de uma substância, auxiliando na identificação da estrutura carbono-hidrogênio de uma substância orgânica. Assim o RMN ^{13}C é essencial para a identificação de diferentes classes de compostos orgânicos, ou seja, grupos funcionais.

O espectro de RMN ^{13}C em estado sólido, denominada CP/MAS (polarização cruzada e giro no ângulo mágico) possibilita utilizar a polarização dos hidrogênios presentes na molécula para obter somente sinais de ^{13}C nos espectros em um tempo relativamente curto (ZAGO, 2010). O CP/MAS é amplamente utilizado para análise de amostras de sólidos em que as amostras são giradas em um ângulo de $54,7^\circ$ (ângulo

mágico) visando diminuir o alargamento de linha do espectro (FARINELLA et al., 2007).

A biomassa de pecíolo de Buriti Bruto ($f < 250 \mu\text{m}$) foi analisada utilizando RMN de ^{13}C da Bruker Avance III HD 600 MHz acoplada com uma sonda MAS de 4 mm. O espectro de alta resolução da amostra foi obtido a uma frequência de 500 MHz.

4.4.4 Análise Térmica

A Análise Termogravimétrica (TGA) é a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em uma atmosfera controlada, sendo registrada continuamente em função da temperatura. Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno (GIOLITO et al., 2004; DENARI e CAVALHEIRO, 2012; HOLLER et al., 2009).

As análises de TG e DTA em amostra bruta (BB) e adsorvida com Cobre (II) (BCu) com concentração de 100 mg/L e fração granulométrica $f < 250 \mu\text{m}$ foram feitas em equipamento da TA Instrumental, modelo SDT 2960, com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, entre temperatura de $30\text{-}780^\circ\text{C}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} e em cadinho de α -alumina de 80 mL de capacidade.

4.4.5 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície da biomassa possui carga neutra (AHMAD e KUMAR, 2010). Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente (SILVA et al., 2010).

A metodologia empregada para sua determinação é denominada método de adição de sólido (AMORIM et al, 2016). O procedimento consistiu em fazer a mistura de 0,2 g de biomassa ($f < 250 \mu\text{m}$) em 100 ml de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L sob diferentes condições de pH inicial ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L.

Após 24 h de equilíbrio, sob agitação de 150 rpm, a 25 °C, as soluções são filtradas e o pH final da solução anotado.

Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ ou pH_{PCZ} corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão.

4.5 Estudos de adsorção para o metal Cobre (II)

4.5.1 Efeito do pH para Cu (II)

A adsorção efetiva de cátions ocorre nos valores de pH nos quais os principais grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente estão desprotonados. Nos estudos de adsorção tem-se observado que em pH mais baixos ocorre competição dos íons metálicos com os íons H^+ pelos sítios de adsorção. Por outro lado, em determinados valores de pH ocorre precipitação de hidróxidos metálicos (DA SILVA et al., 2014).

Assim para os estudos de adsorção torna-se essencial o conhecimento das interações do metal em função do pH, pois os metais em solução aquosa nem sempre estão presentes como íons livres.

Os valores de pH para Cu (II) variou de 1,5 à 5,5 e foram ajustados com a adição de NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L. O pH foi determinado pelo método potenciométrico Instrutherm modelo pH-1900 previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. Nos ensaios em bateladas, um volume de 50 ml da solução de Cu (II) a uma concentração de 100 mg/L permaneceu em agitação com a biomassa de Buriti ($f < 250 \mu m$) por 30 minutos. Após a agitação as soluções foram filtradas e analisadas.

4.5.2 Efeito Tamanho da Partícula

O efeito do tamanho das partículas do biossorvente foi avaliado utilizando partículas da biomassa com granulometria de frações: $f < 53 \mu m$; $53 \mu m < f < 150 \mu m$; $150 \mu m < f < 250 \mu m$; $250 \mu m < f < 500 \mu m$ e $f > 500 \mu m$.

Esse teste foi conduzido em temperatura ambiente (25°C) e com concentração inicial de Cu (II) igual a 100 mg/L (50 ml) utilizando 0,1 g de biomassa. Após agitação

por 30 min, as soluções foram filtradas e analisadas. Todos os testes foram realizados em triplicatas.

4.5.3 Isoterma de equilíbrio para o metal Cobre (II)

Para os experimentos de adsorção dos íons cobre foram realizados os seguintes procedimentos para o preparo da amostra: foram feitas nove amostras de 50 ml variando as concentrações de 5 a 500 mg/L. As soluções de cobre e a biomassa de buriti (0,1 g e $f < 250 \mu\text{m}$) foram mantidas em agitação na mesa agitadora THELGA durante 30 minutos. Após esse intervalo as amostras de Cu (II) foram filtradas e encaminhadas para análise. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

A concentração de Cu (II) foi determinada utilizando espectrofotômetro UV-VIS mod. T 60 da PG INSTRUMENTS com absorvância em 605 nm.

4.6 Estudos para o Corante Azul de Metileno (AM)

4.6.1 Efeito do pH para AM

Os valores de pH para AM variou de 2 a 12 e foram ajustados com NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L. O pH foi determinado pelo método potenciométrico Instrutherm modelo pH-1900 previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. Nos ensaios em bateladas, um volume de 50 ml da solução de AM com uma concentração de 6 mg/L foram mantido em contato com 0,1 g de biomassa ($f > 500 \mu\text{m}$) por 30 minutos de agitação.

4.6.2 Cinética de adsorção

A fim de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção e a ordem de reação realizou-se o estudo cinético, em que se preparou uma solução de 50 ml de azul de metileno 6 ppm com 0,1 g de biomassa ($f > 500 \mu\text{m}$). Deixou-se na mesa agitadora THELGA com intervalos de 1 a 1440 minutos. Após a agitação, filtrou-se e o sobrenadante foi analisado.

4.6.3 Isoterma de equilíbrio para o corante azul de metileno

Para as análises do corante azul de metileno cinco amostras de 50 ml havendo variação nas concentrações de 1,5 a 25 mg/L. As soluções de azul de metileno e a biomassa de buriti (0,1 g e $f > 500 \mu\text{m}$) foram mantidas em agitação na mesa agitadora THELGA durante 30 minutos. Após esse intervalo as amostras de azul de metileno foram filtradas e conduzidas para a análise. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

A concentração de azul de metileno das amostras foi determinada utilizando espectrofotômetro UV-VIS mod. T 60 da PG INSTRUMENTS com absorbância de 664 nm.

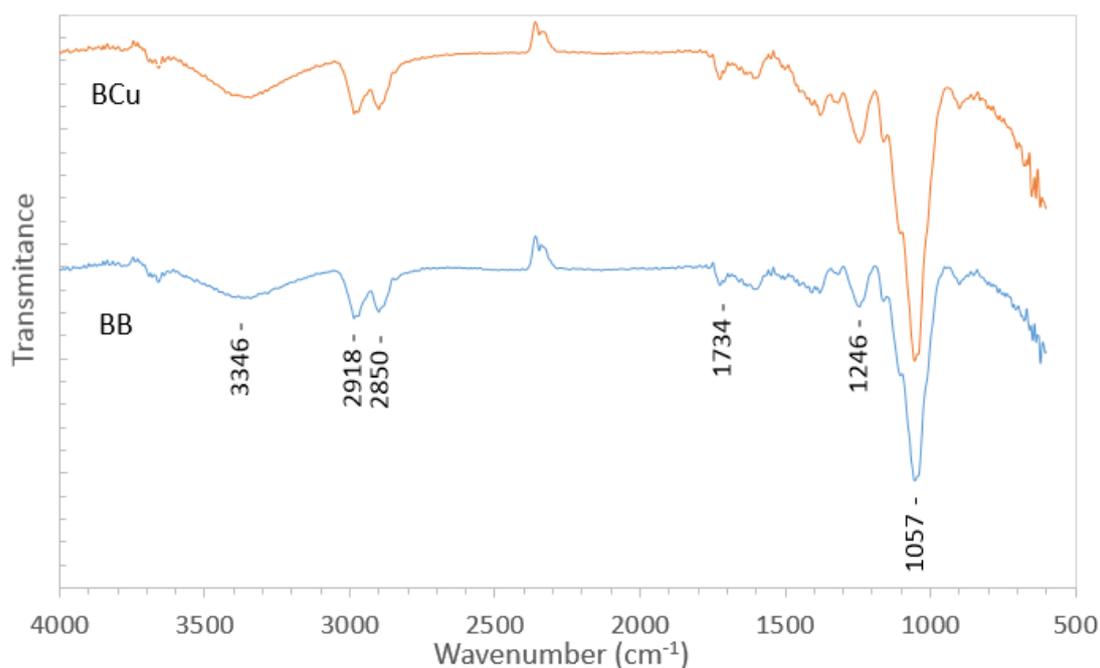
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da biomassa

5.1.1 FTIR

O fenômeno de adsorção ocorre devido à presença de grupos funcionais na superfície de material adsorvente. Dessa forma utilizou-se a técnica de espectroscopia do infravermelho para elucidar os grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do material adsorvente. O espectro FTIR da biomassa de Buriti Bruto (BB) e adsorvida com Cu (BCu) com fração granulométrica $f < 250 \mu\text{m}$ (Figura 11) é típico de materiais lignocelulosicos (TAN et al., 2010).

Figura 11: Espectro de FTIR da amostra de Buriti Bruto (BB) e adsorvido com Cu (BCu) com concentração de 100 mg/L e $f < 250 \mu\text{m}$.



A banda larga em 3346 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H devido à presença de lignina e de água adsorvida. O pico duplo em 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H de grupos CH_2 presentes na parte lipídica do material. A banda em 1734 cm^{-1} está associada ao estiramento do grupo C=O devido à presença de grupo carbonila, presente na estrutura de proteínas e ácidos graxos. As bandas em 1246 e 1057

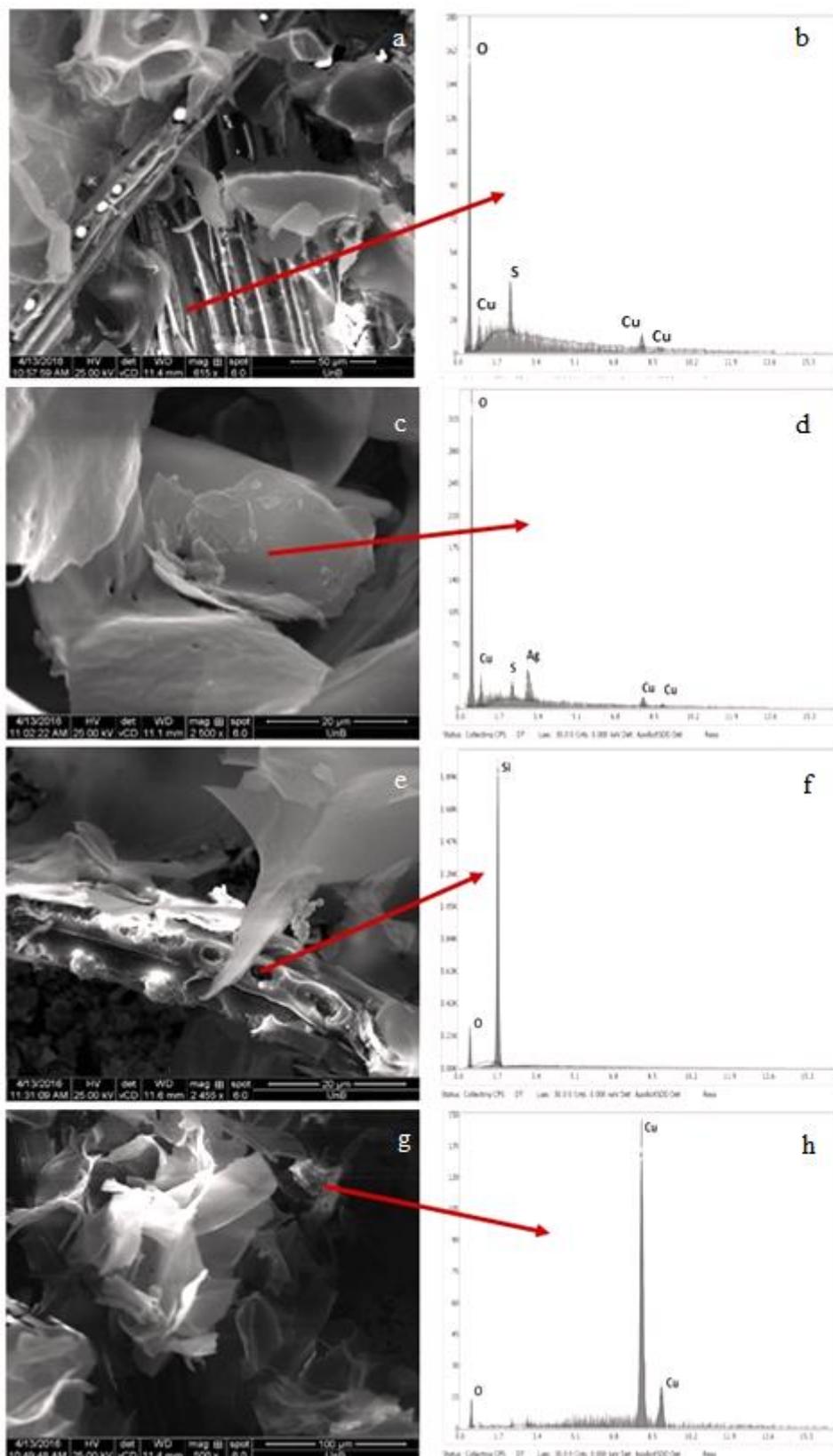
cm^{-1} são atribuídas ao alongamento da ligação C-O do grupo acetila presente em hemicelulose e lignina (AHALYA et al., 2005; FARINELLA et al., 2007; HONORATO et al., 2015; ZHAO e ZHOU, 2016).

5.1.2 MEV/EDS

As micrografias foram realizadas em amostras contendo Cu adsorvido. Na imagem do MEV mostrado na Figura 12 é possível notar que a fibra de buriti exibe uma morfologia heterogênea composta principalmente por fibras e uma biomassa de superfície plana (Figura 12 c).

Análises por EDS confirmam a presença de Cu adsorvido na biomassa, sugerindo uma adsorção eficiente (Figura 12 d,h). Análises pontuais dos materiais fibrosos mostraram sinais claros de Si e O provavelmente atribuídos a SiO_2 mineralizado ou grupos funcionais silanol (Figura 12 e), que não parecem participar na adsorção de Cu, uma vez que não foi observado sinal de Cu (Figura 12f). Alguns sinais de Cu isolados podem ser observados (Figura 12 b,d) que provavelmente indica a micro precipitação de óxidos ou hidróxidos de Cu durante os ensaios.

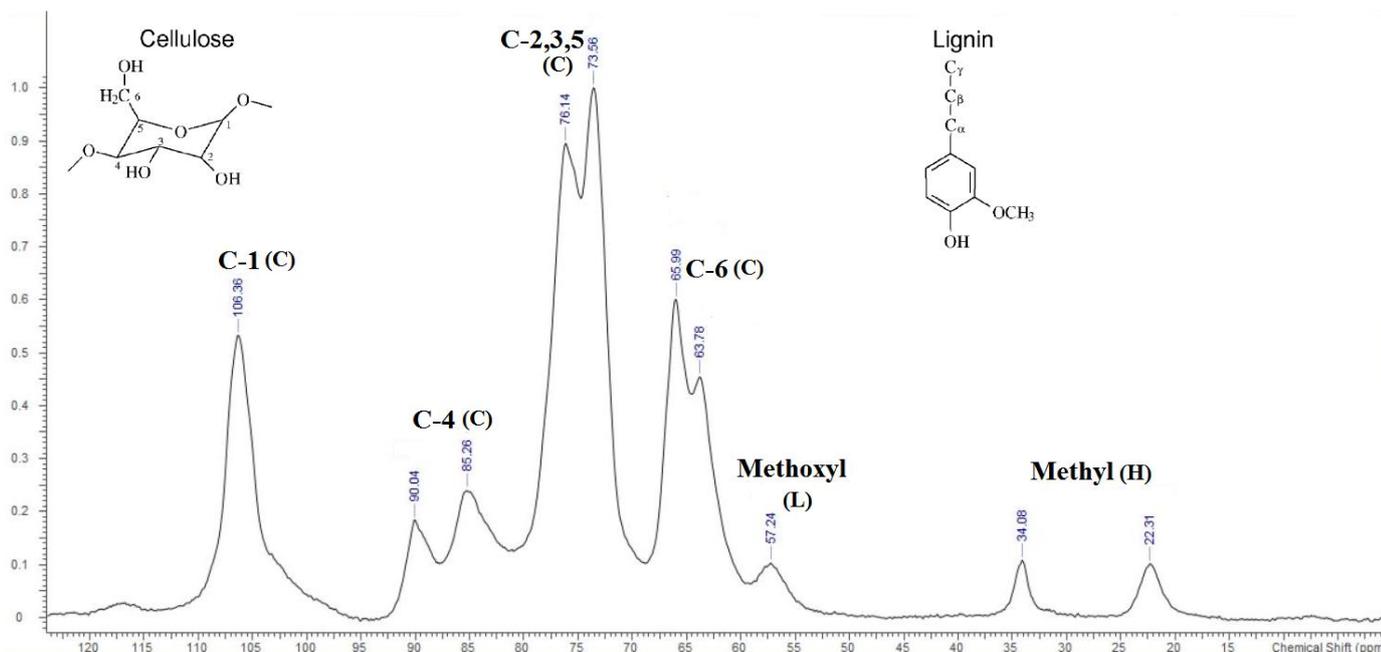
Figura 12: Micrografia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) para pecíolos de Buriti após a adsorção com Cu (II) (concentração de 100 mg/L) e $f < 250 \mu\text{m}$.



5.1.3 RMN ^{13}C

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da fibra de Buriti é representado pela Figura 13, e se assemelha aos espectros obtidos de outros resíduos agroindustriais como cascas de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004) e bagaço de uva (FARINELLA et al., 2007). A estrutura química da celulose e lignina foi acrescentada ao espectro de RMN ^{13}C para melhor observação dos picos correspondentes aos carbonos da estrutura. A celulose é um polímero que possui vários grupos hidroxilas, já a lignina exhibe quantidades expressivas de grupos metoxílicos (OCH_3) e hidroxílicos (KLOCK et al., 2005).

Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C da fibra de Buriti Bruta ($f < 250 \mu\text{m}$).



Os picos de ressonância observados são típicos de estruturas presentes nos componentes de materiais lignocelulósicos que incluem celulose, hemicelulose e lignina. Os sinais mais intensos entre 60 e 110 ppm que são atribuídos a celulose e hemicelulose (LANDIM et al., 2013). Os sinais foram atribuídos a unidades de celulose (C) como segue: entre 60-70 ppm são atribuídos ao carbono C-6 (PROZIL et al., 2013), na região 70-80 ppm correspondem aos carbonos C-2,3,5. Entre 80-90 ppm os picos referem-se ao carbono C-4 e o sinal próximo a 105 ppm refere-se ao carbono C-1 (TARLEY e ARRUDA, 2004).

No caso da hemicelulose (H) os picos são situados entre 0 e 45 ppm, logo em 22 e 34 ppm refere-se ao carbono metílico presente na hemicelulose. O sinal em 57 ppm é relacionado aos grupos metoxílicos da lignina (L) presentes em unidades guaiacil e siringil (FARINELLA et al., 2007).

5.1.4 Análise Térmica

As curvas apresentadas como resultados da TGA e DTA para os pecíolos do buriti lavado e adsorvido com Cu (II) são mostradas nas Figuras 14 e 15 abaixo:

Figura 14: Curva da análise térmica para o pecíolo de buriti lavado ($f < 250 \mu\text{m}$).

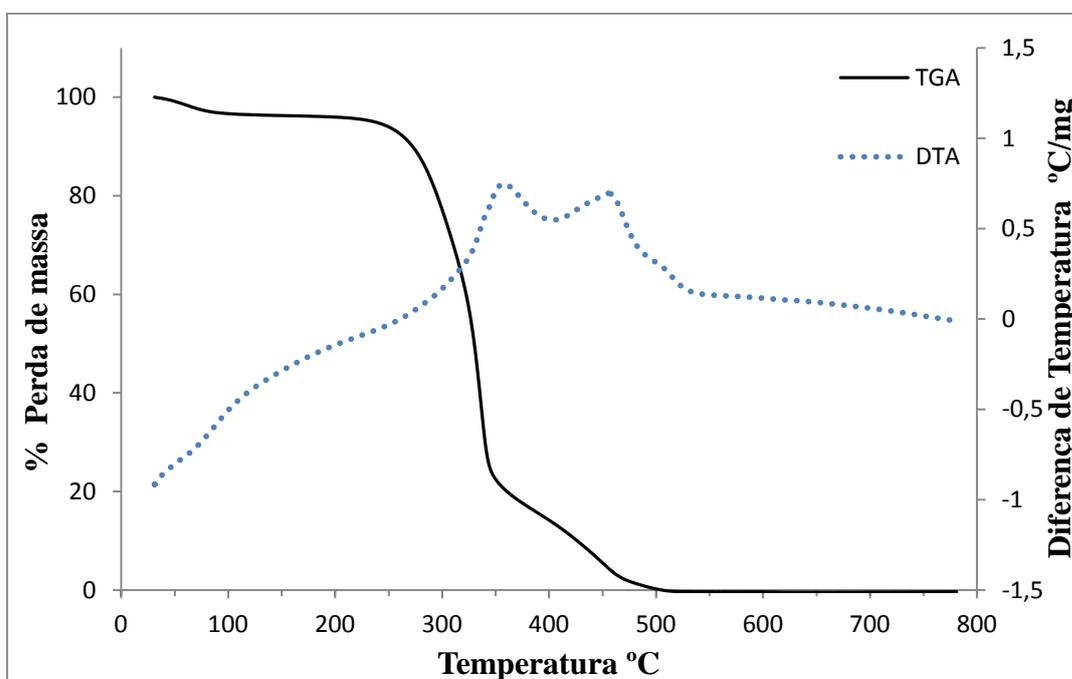
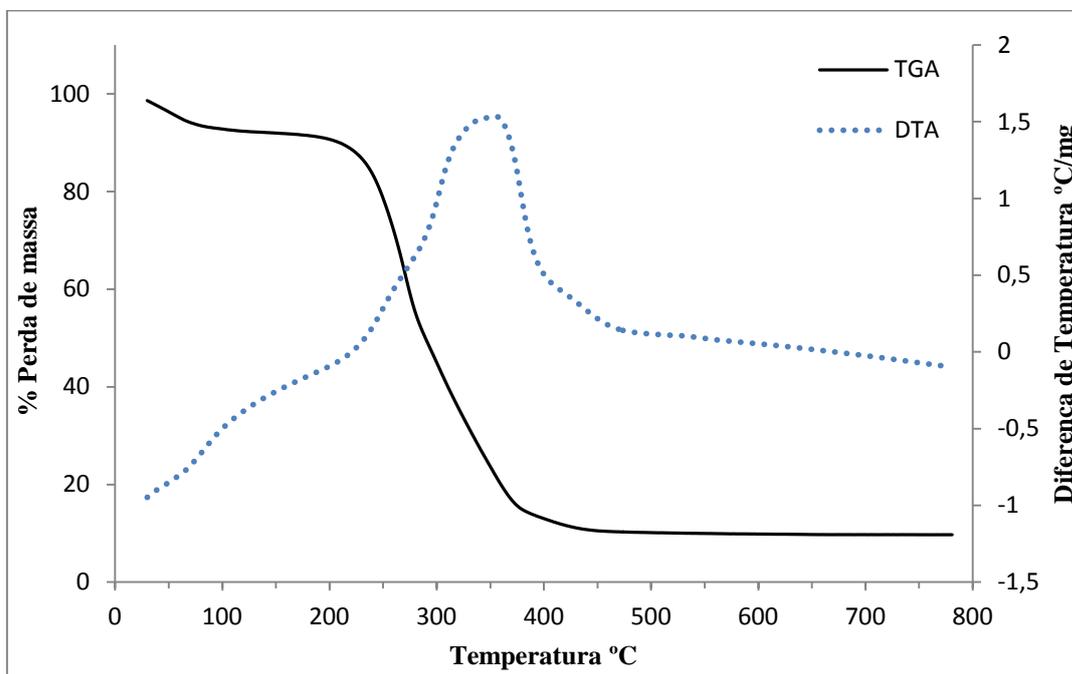


Figura 15: Curva da análise térmica para o pecíolo de buriti após adsorção com Cu (II) (com concentração de 100 mg/L) e $f < 250 \mu\text{m}$.



A curva de TGA/DTA para o pecíolo de buriti lavado e adsorvido com Cu (II) observa-se que a decomposição da biomassa ocorre em três etapas na curva TGA, correspondentes a um evento endotérmico para a primeira etapa e exotérmicos para as demais etapas (DTA).

Para amostra lavada a primeira perda mássica (3,04%) ocorre em temperatura inferior entre a 100°C, atribuída à desidratação da amostra. Posteriormente ocorrem dois processos: 71,79% de perda de massa a 250 °C, e 5,19% a 336° C representando a degradação dos constituintes da fibra de celulose, hemicelulose e lignina (MONTEIRO et al., 2012). Ao final do experimento não há formação de resíduo para amostras de buriti lavado, demonstrando que a biomassa não apresenta uma quantidade significativa de compostos inorgânicos.

Para amostra após a adsorção de Cu (II) tem a perda de massa (7,05%) pela retirada da água presente na amostra abaixo de 100 °C. Em aproximadamente 200 °C e a 360 °C há a perda de massa 65,5% e 10,53% respectivamente, atribuído à degradação da celulose e hemicelulose e lignina. Após o processo de adsorção, é possível observar a

formação de resíduo inorgânico proveniente dos íons de Cu (II) adsorvidos na forma CuO (KABIR et al., 2013; MONTEIRO et al., 2012).

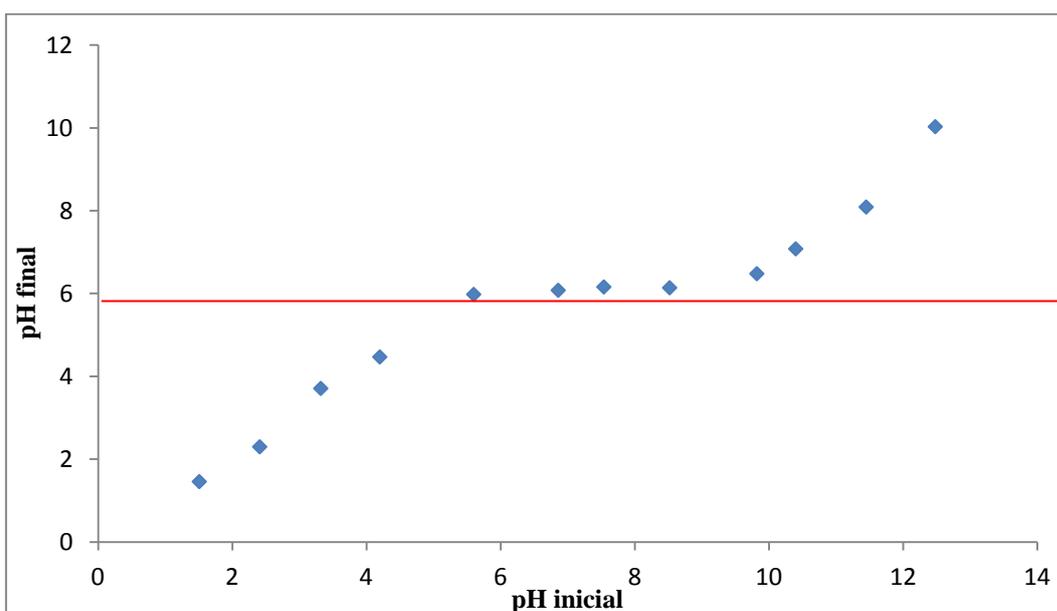
A fibra de Buriti apresentou o mesmo comportamento na decomposição térmica como foi observado por DOS SANTOS et al (2011), FONSECA (2012), KABIR et al (2013) e BRAZ (2014) para celulose D microcristalina comercial, fibras de jacitara, fibras de cânhamo e materiais lignocelulósicos respectivamente.

5.1.5 Ponto de carga zero (PCZ)

Ao estudar fenômenos de adsorção devemos nos atentar em avaliar os fatores que operam sobre a superfície do material e de que formas eles influenciam o sistema que está sendo investigado. O estudo PCZ de um material é um importante parâmetro a ser analisado porque ele fornece informações sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio (PINTO, 2010).

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada para averiguar a carga superficial do material adsorvente (buriti) usado nos experimentos. O gráfico foi construído plotando o pH final versus o pH inicial, onde a superfície da biomassa atinge o PCZ no pH 6,2 como pode-se observar na Figura 16.

Figura 16: Determinação do ponto de carga zero da biomassa de buriti ($f < 250 \mu\text{m}$).



Neste valor a biomassa atua como uma solução tampão, e assim com o aumento do pH ocorre uma progressiva desprotonação dos grupos funcionais favorecendo a adsorção de cátions.

VIEIRA e PAVAN (2010) estudaram a casca de mamão na remoção de íons cobre de solução aquosa. O valor encontrado para o ponto de carga zero foi de 5,36 e o valor do pH da solução de pH 5 ideal na remoção de cátions.

SILVA e colaboradores (2010) avaliaram o pseudocaule da bananeira na adsorção do corante azul de remazol. O pH_{PCZ} encontrado nesse estudo foi de 5,7.

NETO et al (2013) pesquisaram o PCZ da casca de mandioca, onde o valor encontrado foi em torno de 6,0.

Assim o valor do pH_{PCZ} para os pecíolos de buriti está em conformidade com os valores encontrados para outros materiais lignocelulósicos.

5.2 Estudos para o metal Cobre (II)

5.2.1 Efeito do pH para o Cu (II)

O pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais, pois a adsorção aumenta com o aumento do pH devido ao aumento da densidade da carga negativa na solução, gerando sítios ativos para interação com o metal.

Para determinar a influência do pH no processo de adsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH. A Figura 17 apresenta a porcentagem de adsorção da biomassa de Buriti em função do pH para o Cobre (II).

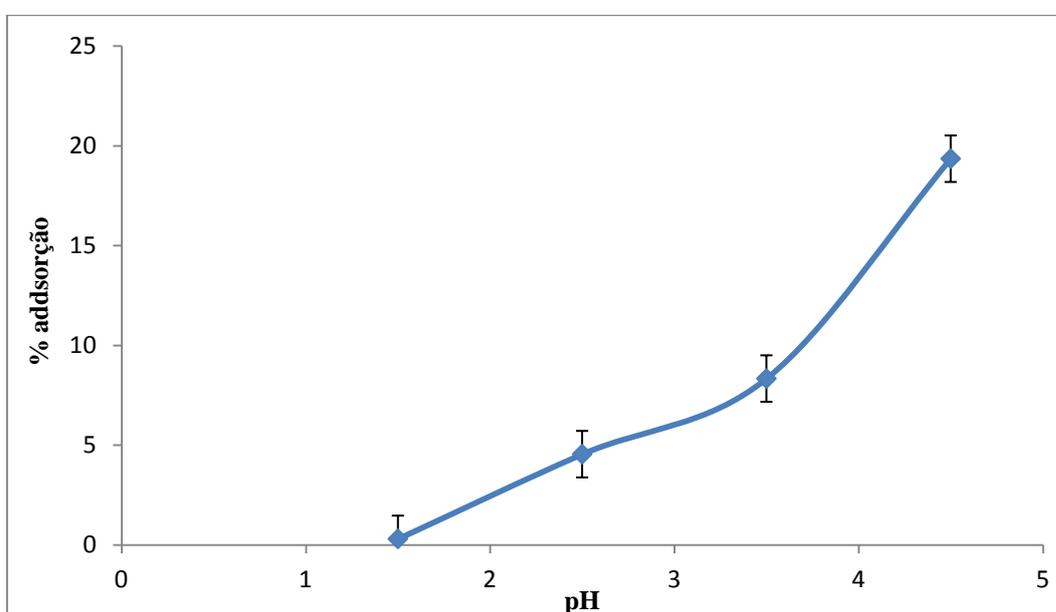
Os resultados obtidos mostram que a quantidade adsorvida foi dependente do pH da solução, sendo que a mesma aumenta com o aumento do pH. Isso pode ser explicado porque os grupos funcionais presentes na biomassa são protonados em pH mais baixo, não sendo favorável o processo de adsorção, porque a superfície da biomassa é carregada negativamente, diminuindo a atração eletrostática entre o adsorvente e os íons aquosos (Wang et al., 2013). Porém com o aumento do pH ocorreu o desprotonamento favorecendo a interação do adsorvato com os sítios ativos da superfície do adsorvente.

Verificou-se que o pH ótimo de adsorção de cobre (II) ocorreu em pH 4,5. Os baixos valores de adsorção em pH ácido devem-se à competição entre o próton (H^+) e

os íons metálicos pelos sítios de adsorção do adsorvente. Nesse estudo pH acima de 5 não foram considerados devido a precipitação de Cu (II) na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Fazendo uma comparação entre os dados obtidos do PCZ (6,2) com o pH da solução do metal Cu(II) (pH 4,5), observa-se que o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} utilizado na adsorção, ou seja a adsorção de ânions nesse caso é favorecida. Acredita-se que a adsorção ocorra pela atração de grupos aniônicos do metal em relação à carga superficial positiva da biomassa (SILVA, 2012).

Figura 17: Porcentagem de adsorção da biomassa de Buriti ($f < 250 \mu\text{m}$) em função do pH para o Cu (II) em temperatura de 25°C.



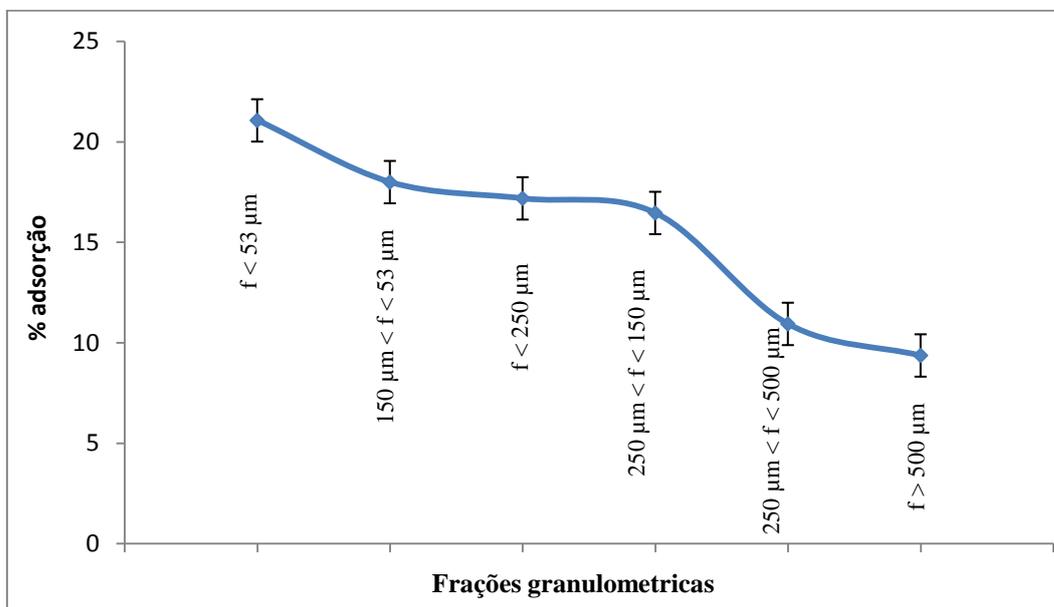
5.2.2 Efeito tamanho da partícula

O tamanho da partícula também desempenha um papel fundamental na biossorção. Partículas de menor dimensão possuem uma maior área superficial, favorecendo a biossorção em um menor tempo de equilíbrio. O efeito do tamanho da partícula foi estudado a fim de se obter uma fração granulométrica que apresentasse uma melhor remoção.

Os resultados apresentados na Figura 19 mostram que o percentual de adsorção diminui à medida que a fração granulométrica aumenta. A fração que melhor exibiu

eficiência na adsorção de Cu (II) foi a $f < 53 \mu\text{m}$ devido apresentar maior área superficial.

Figura 18: Efeito do tamanho da partícula em pH 4,5 e em temperatura de 25°C.

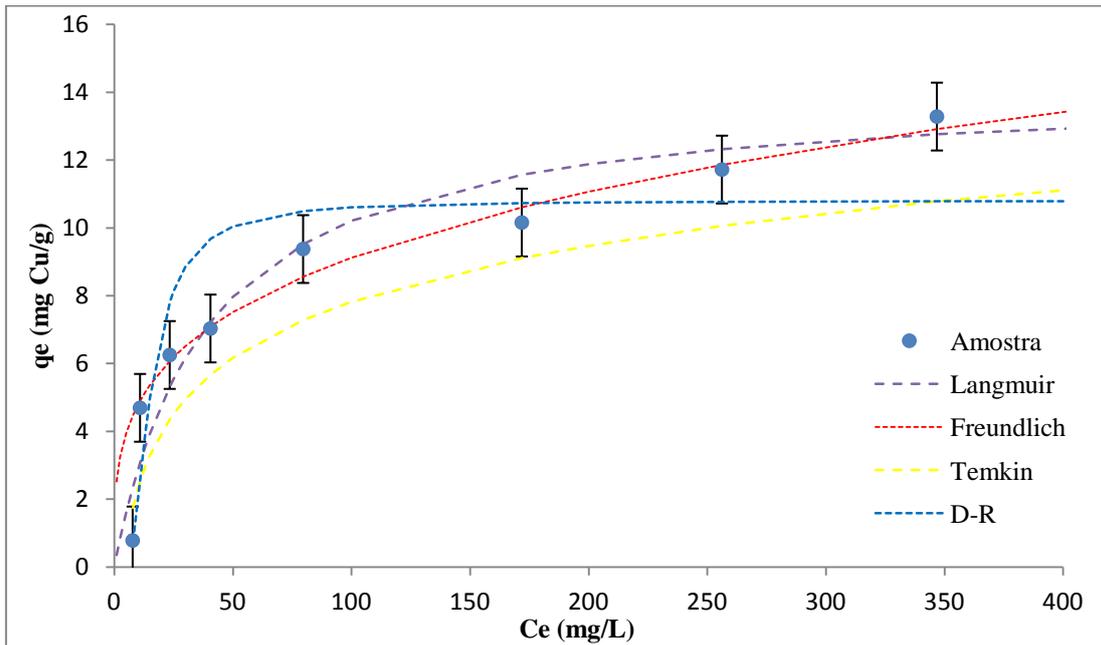


5.2.3 Isoterma de equilíbrio para Cobre (II)

O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o processo de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin – Radushkevich (D-R) (Figura 19) que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa (q_e) e os íons que ficam na solução (C_e), a uma temperatura constante.

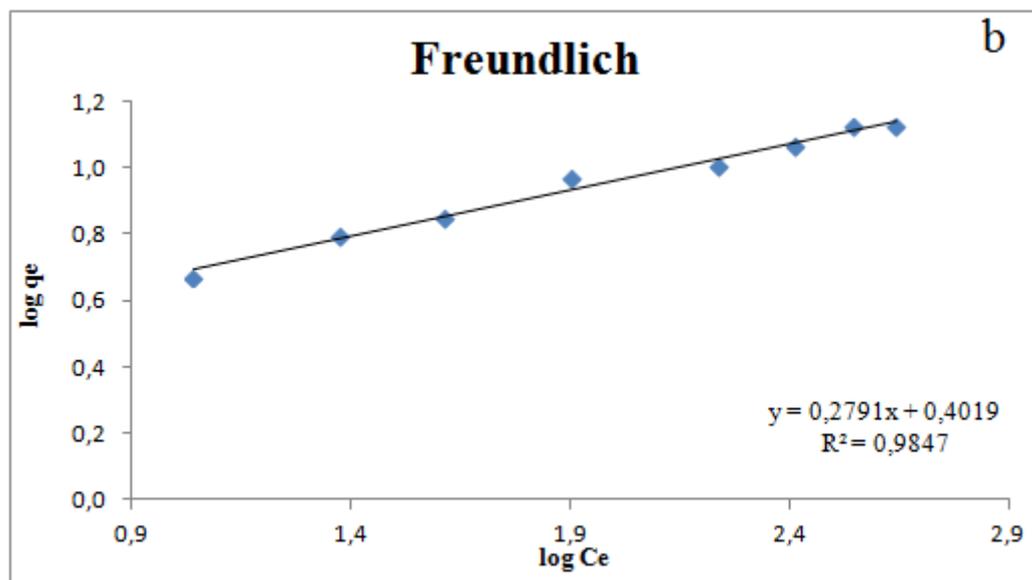
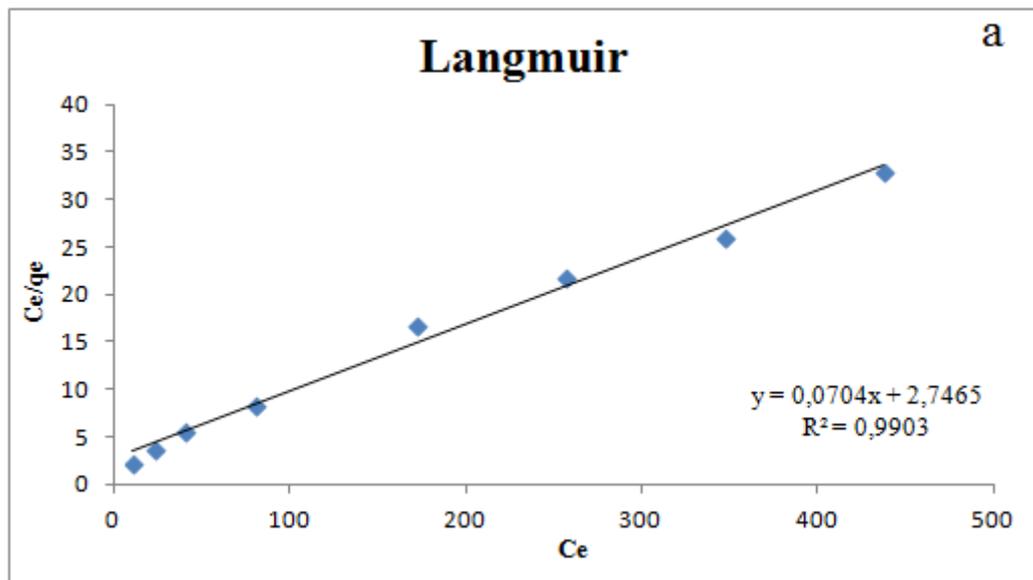
O estudo da isoterma foi realizado variando a concentração inicial de Cu (II) em pH 4,5, usando concentração constante de adsorvente (0,1 g para 50 ml de solução) sob temperatura ambiente (25 °C) durante 30 min. Os dados experimentais foram usados para determinar a capacidade da biomassa de buriti de acordo com as isotermas avaliadas.

Figura 19: Isotermas de adsorção de Cu (II). Temperatura de 25°C, pH 4,5 e $f < 250 \mu\text{m}$.



Na Figura 20 são representados os modelos linearizados das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin- Radushkevich (D-R) respectivamente obtidos pela aplicação dos dados experimentais. As equações fornecidas pelas linearizações são apresentadas em cada gráfico, bem como o coeficiente de determinação (R^2). Assim foram calculados os parâmetros dos respectivos modelos (Tabela 7).

Figura 20: Linearização da isoterma de adsorção de Cu (II) pelo modelo de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) e D-R (d).



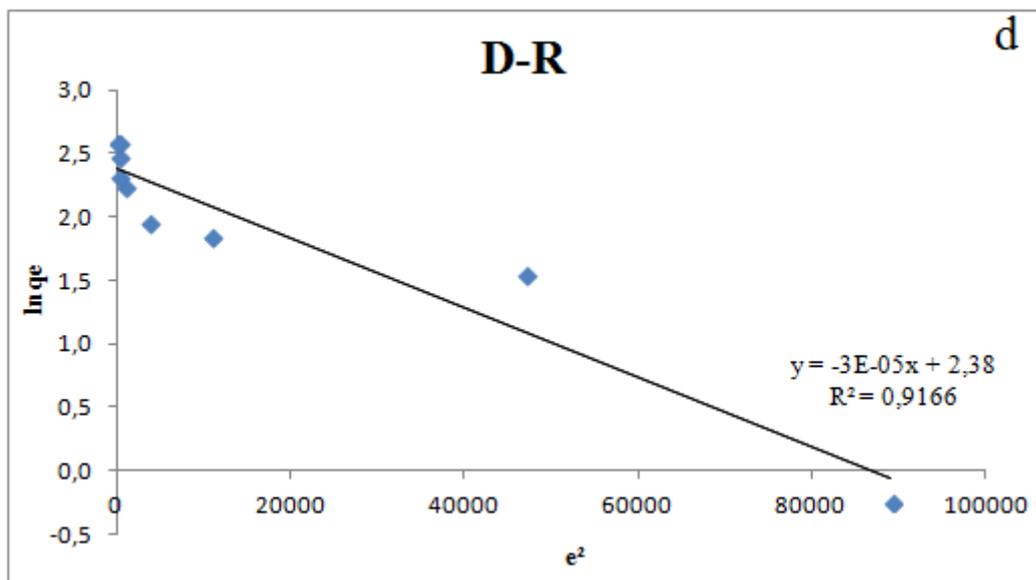
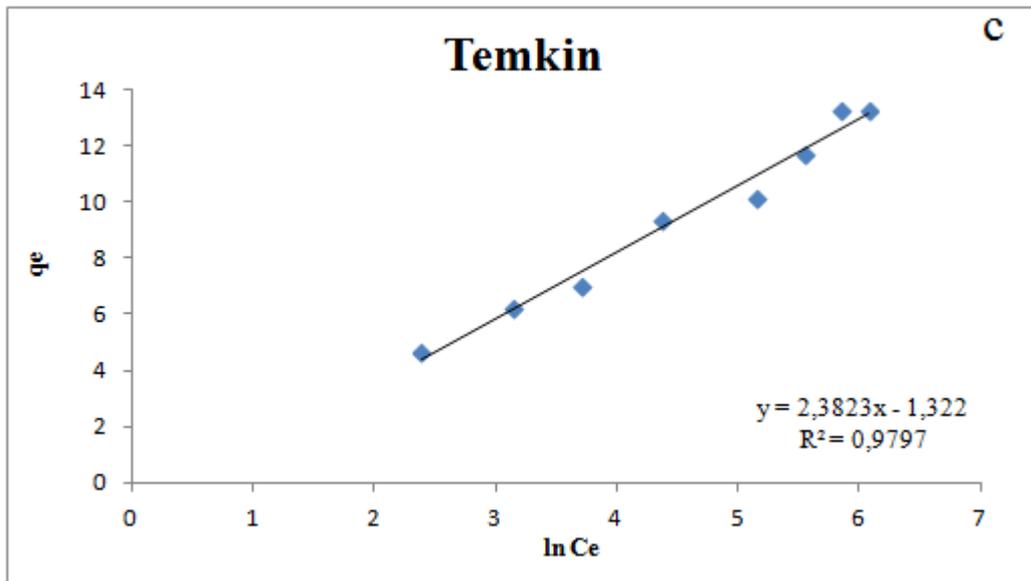


Tabela 6: Constantes de equilíbrio para o Cu (II). Temperatura de 25°C, pH 4,5 e $f < 250 \mu\text{m}$.

Modelo Isoterma	Parâmetros	Valor
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	14,20
	K_{ads} (mg/L)	0,0256
	R_L	0,88
	R^2	0,9903
	ERRSQ	0,9504
Freundlich	n (mg/L)	3,58
	K_F (mg/g)	2,52
	R^2	0,9847
	ERRSQ	0,0475
Temkin	a_T	2,3823
	K_T (mg/L)	0,266
	B	1039,99
	R^2	0,9797
	ERRSQ	3,744
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	10,80
	B_1	$-3 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0,9166
	E (kJ/mol)	0,1290
	ERRSQ	2,3439

Os valores apresentados na Tabela 7 mostram que o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9903$) e de Freundlich ($R^2 = 0,9847$) se enquadraram muito bem aos dados experimentais pelo método de regressão linear para a espécie Cu (II) como pode ser observado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2) que apresentaram os valores mais próximo de 1, indicando uma boa aplicabilidade dos dois modelos de adsorção.

Com relação ao menor erro produzido por regressão não linear usando a função da soma dos quadrados dos erros (ERRSQ) foi identificada pelo modelo de Freundlich com ERRSQ de 0,0475.

O valor de $q_{\text{máx}}$ obtido para Cu (II) refletem a capacidade de carga destas espécies metálicas pela biomassa, onde a capacidade para o Cu (II) exibiu um valor de 14,20 mg/g . O parâmetro RL do modelo de Langmuir indica a qualidade da adsorção foi calculado obtendo um valor de 0,88 demonstrando uma adsorção eficiente, já que o resultado obtido ficou entre 0 e 1.

Os parâmetros da Isoterma de Freundlich também forneceram importantes informações sobre o processo de adsorção. O modelo de Freundlich considera que os sítios ativos de adsorção possuem afinidades diferentes para o adsorvato, ou seja, a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea e os primeiros locais a serem ocupados são os sítios de adsorção de maior energia. O valor da constante de Freundlich (K_F) relacionada com a energia média de adsorção foi de 2,52 mg/g. O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto a sua energia. O valor n foi 3,58 mg/L, se encontra entre 1 e 10 indicando que os íons das espécies presentes são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais.

Para o modelo de Temkin é observado que K_T foi de 0,266 mg/L e a_T foi de 2,3823. Valores baixos nesse estudo indicam fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato (JNR e SPIFF, 2005). A constante do calor de adsorção apresentou um valor positivo ($B=1039,99$) indicando a adsorção dos íons cobre na biomassa de Buriti é um processo exotérmico, ou seja, há liberação de energia durante a adsorção.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich foi aplicada com o intuito de diferenciar a adsorção química ou física para o sistema adsorvente/adsorvato. A constante q_m relativa a massa adsorvida foi de 10,80 mg/g. Em relação ao parâmetro B_1 que é considerado uma constante energética obteve-se o valor de -3.10^{-5} . E a partir desse valor foi possível calcular a energia média de adsorção (E) de Cu (II) que foi menor que 8 kJ/mol indicando que o processo de adsorção é físico.

PINTO e colaboradores (2012) avaliaram a adsorção de Cu (II) por meio do carvão ativado obtido do caroço de Buriti. Os resultados mostram que a maior eficiência de remoção de cobre (II) foi com tamanho de partícula de 595 μm , tempo de contato de 300 minutos, pH 4,0 e análise no absorção atômica modelo SPECTRAA 50 da marca Varian – USA. O modelo matemático de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, com valor de $q_{\text{máx}}$ de 10,28 mg/g.

MELO (2015) estudou a adsorção da fibra de Buriti tratada com NaOH na adsorção de íons metálicos. As condições experimentais manteve o pH 5,5, temperatura de 28 ± 2 °C, agitação por 30 minutos seguindo o modelo de pseudosegunda ordem

para ambos os metais. As concentrações residuais de Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram determinadas pelo método do padrão externo empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (933 plus, GBC, Austrália). A capacidade máxima de adsorção obtido foi de 103,7 mg/g Ni(II); 143,1 mg/g Cu (II); 86,83 mg/g Cd (II) e 112,0 mg/g Pb (II).

BASCI e colaboradores (2004) pesquisaram a adsorção de Cu (II) utilizando a casca de trigo como adsorvente. As condições de estudos foram: pH 5, partícula de 5 µm, temperatura de 25°C, agitação por 2 horas e analisada por espectrofotometria de absorção usando um Shimadzu AA-670. A capacidade máxima de adsorção foi de 10,84mg/g pelo modelo de Langmuir.

Minamisawa e coautores (2005) analisaram o grão de café como adsorvente de Cu (II). A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 2 mg/g realizada em pH 6,5, agitação por 180 minutos e análise no espectrômetro de absorção atômica SAS 7500 Seiko Instrument.

Vijayaraghavan e colaboradores (2006) estudaram a adsorção de Cu (II) empregando carapaça de caranguejo como adsorvente. O conteúdo de metal no sobrenadante foi determinado utilizando um espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama (AAS 6VARI0, Analytik Jena, Alemanha). A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 243,9 mg/g com pH igual a 6, tamanho de partícula de 767 µm, tempo de adsorção de 2 horas com modelo pseudossegunda ordem ideal para os dados experimentais.

Comparando esses estudos com resultados obtidos na adsorção da biomassa de Buriti com Cu (II), percebemos que a capacidade máxima de adsorção é dependente do pH da solução, granulometria do adsorvente, tempo de agitação e também do pré-tratamento do adsorvente. Sendo assim há uma variação acentuada do valor de $q_{máx}$ quando essas variáveis são alteradas conforme cada estudo.

5.3 Estudos para o Corante Azul de Metileno

5.3.1 Efeito do pH para AM

Soluções aquosas de corantes podem comporta-se de diferentes maneiras perante um material adsorvente quando se varia o pH da solução. Nas biomassas adsorventes

esta mudança pode ativar ou desativar os sítios ativos presentes, modificando a capacidade de adsorção do bioadsorvente.

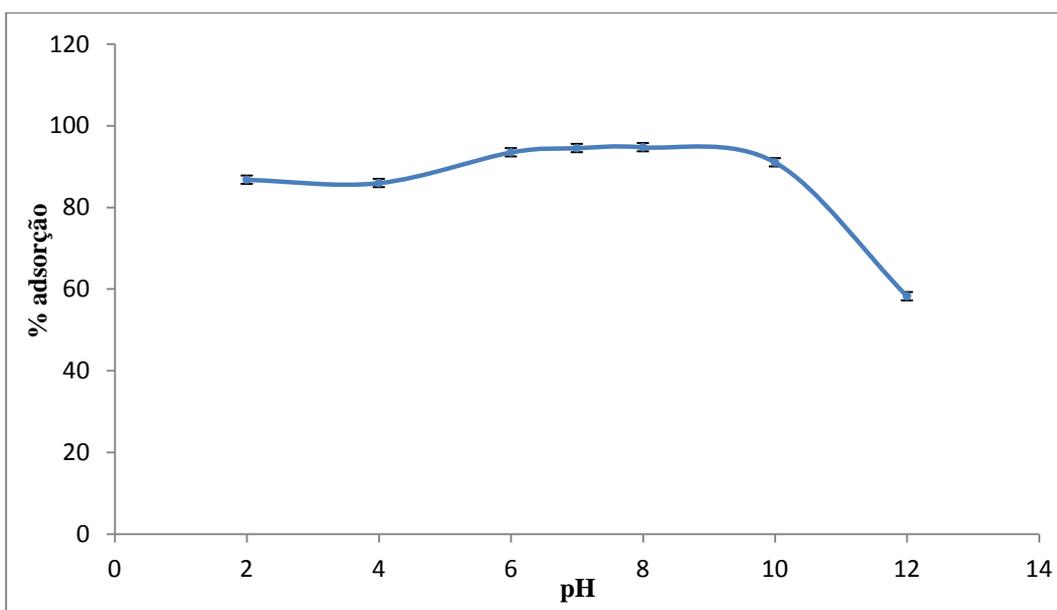
Assim procurou-se determinar o pH ideal para alcançar a maior eficiência na adsorção de Azul de Metileno na biomassa de Buriti, os resultados do efeito do pH é mostrado na Figura 21.

Os resultados mostram que a melhor faixa de trabalho é entre pH 6 e 8 apresentando um percentual de remoção próximo de 94%. Como o corante AM é uma molécula catiônica, ou seja, carregada positivamente, em pH 6 e 8 apresenta maior adsorção pois esse pH se aproxima do pH natural da solução que é de 7,5, assim há menor competição entre os íons da solução.

Em meio mais alcalino (pH 10 e 12) a quantidade adsorvida não aumentou como esperado. Este fato provavelmente se deve a capacidade de adsorção da fibra de Buriti já ter sido atingida em pH mais baixo.

Comparando os dados do PCZ (6,2) com o pH da solução do corante azul de metileno (pH 7,5), a adsorção de cargas positivas é favorecida pois o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} do material, ocorrendo então a atração de grupos catiônicos do corante pela carga superficial negativa do material adsorvente.

Figura 21: Porcentagem de adsorção da biomassa de Buriti ($f > 500 \mu m$) em função do pH para o corante AM em temperatura de 25°C.

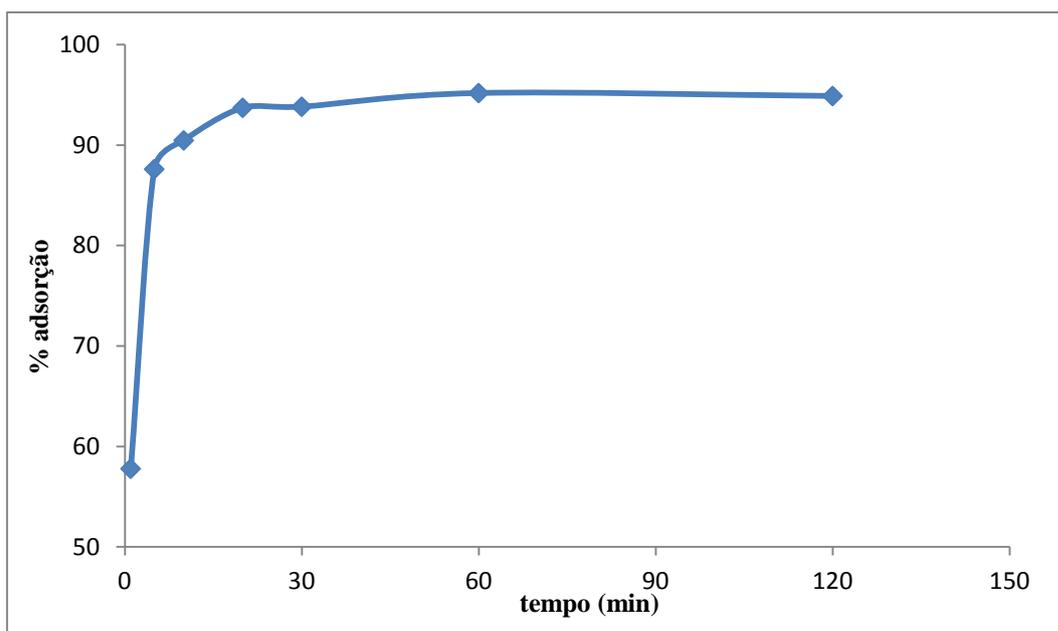


5.3.2 Cinética de adsorção

No processo de adsorção é necessário um tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para que o sistema entre em equilíbrio. Esse tempo depende da quantidade de adsorvente, da concentração do adsorvato, da temperatura e da velocidade de agitação do sistema. Dessa forma é possível prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa para futuramente desenvolver sistemas de tratamento adequado.

A Figura 22 descreve o comportamento da adsorção em função do tempo com temperatura de 25 °C, agitação constante e pH 7,5.

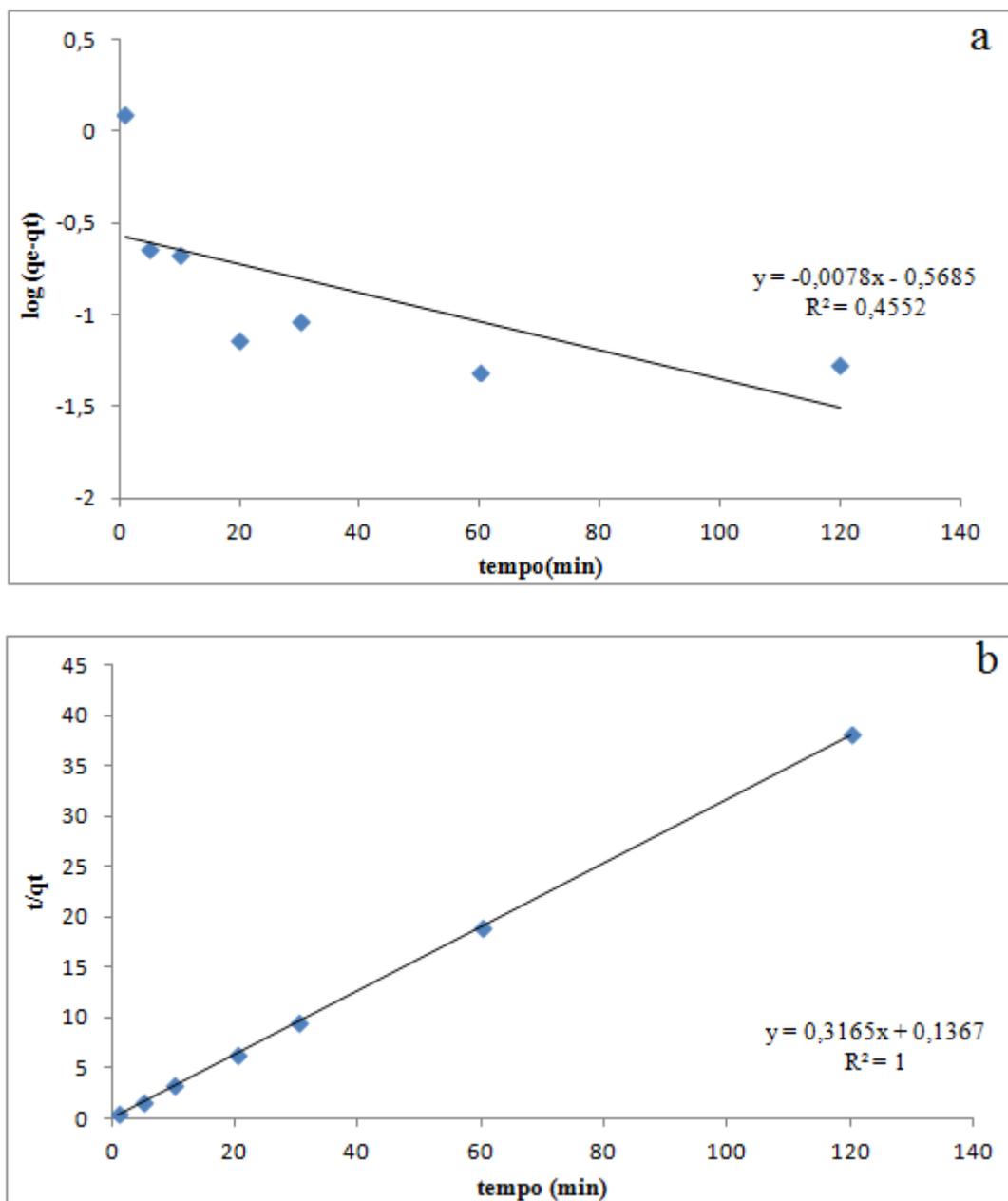
Figura 22: Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$.



Observa-se que o estado estacionário do tempo de equilíbrio para o corante é atingido dentro de 30 minutos. Após os 30 minutos, observa-se que mais de 90% da remoção é alcançada pelo adsorvente, o que significa uma adsorção rápida em um curto período de tempo demonstrando eficiência dos pecíolos de Buriti. Os experimentos de cinética tiveram como objetivo encontrar o tempo em que ocorre o equilíbrio de adsorção e avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

Os dados experimentais foram tratados pelos modelos teóricos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula (Tabela 6) e as linearizações dos modelos são ilustrados na Figura 23.

Figura 23: Cinética de adsorção linearizada conforme o modelo pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c).



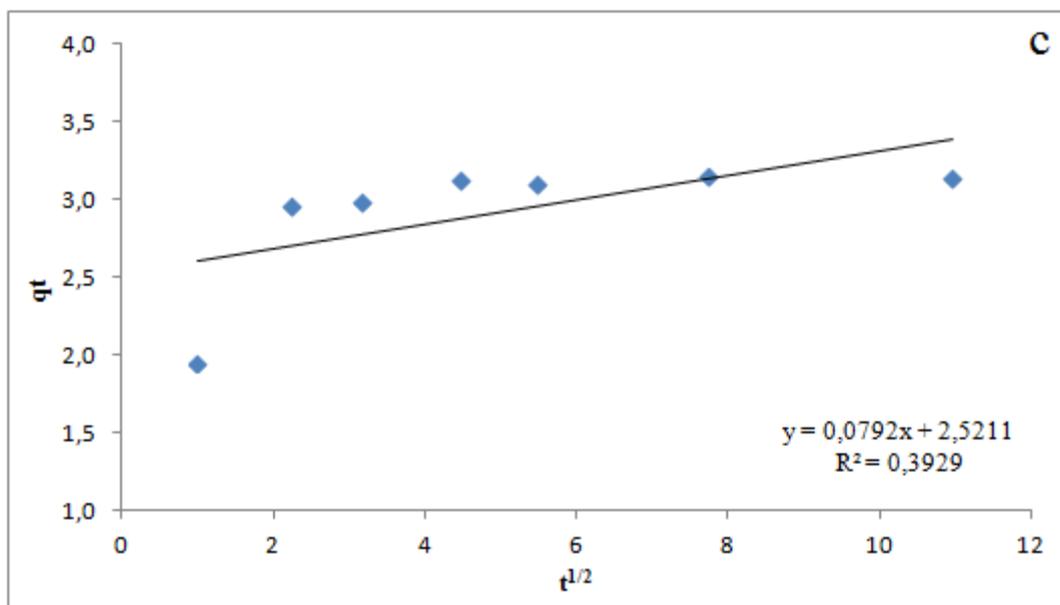


Tabela 7: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$.

Modelo	Parâmetros	Amostra de Buriti
	$q_e \text{ exp. (mg/g)}$	3,2
Pseudoprimeira ordem	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,003386
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$	$q_e \text{ (mg/g)}$	0,27
	R^2	0,4552
Pseudossegunda ordem	$K_2 \text{ (g/mg.min)}$	0,733
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$q_e \text{ (mg/g)}$	3,159
	R^2	1
Difusão Intrapartícula	$K_i \text{ (mg/g min}^{0,5}\text{)}$	0,0792
$K_i = \frac{Q_t}{t^{0,5}}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	2,521
	R^2	0,3929

Pelos resultados apresentados na Tabela 6 pode-se observar que o modelo cinético pseudoprimeira ordem e difusão intrapartícula não representaram apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois exibiram um valor de coeficiente de determinação R^2 baixo: 0,4552 e 0,3929 respectivamente. Além disso, o

valor de q_e experimental não concorda com os calculados nesses modelos. Assim a cinética de adsorção desse estudo não segue o modelo pseudoprimeira ordem nem o modelo de difusão intrapartícula.

O modelo pseudossegunda ordem descreveu melhor a cinética de adsorção de acordo com o coeficiente de determinação R^2 exibindo um valor igual a 1. Os valores das constantes de velocidade K_2 (0,733 g/mg.min) e q_e (3,15 mg/g) foram determinados a partir dos valores do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta respectivamente. O valor de q_e calculado foi muito próximo ao obtido experimentalmente $q_{e \text{ exp}}$ (3,2 mg/g). Assim esses resultados indicam que a cinética envolvendo o azul de metileno e a biomassa de buriti segue o modelo pseudossegunda ordem. Esse modelo indica que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HONORATO et al., 2015).

Outros estudos empregando adsorventes na adsorção do corante azul de metileno mostraram resultados semelhantes. LEAL et al., (2011) estudaram a cinética do corante AM em caulinita rosa indicando tempo de equilíbrio menor que 20 minutos. GARG et al., (2004) pesquisaram a remoção do corante AM na serragem, onde a remoção máxima do corante ocorreu dentro de 30 minutos após o início da experiência. DOĞAN et al., (2009) analisaram a adsorção do corante em casca de avelã, constatando que o tempo ideal para taxa de remoção foi de 40 minutos. Todos os estudos mostram uma adsorção rápida e eficiente na remoção do azul de metileno.

5.3.3 Isoterma de equilíbrio para o corante azul de metileno

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato capturado pelo adsorvente e a concentração do adsorvato remanescente na solução. As isotermas de adsorção do corante AM sobre a biomassa de Buriti (Figura 24) foram plotadas, utilizando os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R).

O estudo da isoterma foi realizado variando a concentração inicial do corante AM em pH 7,5, usando concentração constante de adsorvente (0,1 g para 50 ml de solução) sob temperatura ambiente (25 °C) durante 30 min.

A linearização dos modelos de isotermas é apresentada na Figura 24. Os parâmetros foram estimados e os coeficientes de determinação encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich são apresentados na Tabela 8.

Figura 24: Isoterma de adsorção do corante Azul de Metileno. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$.

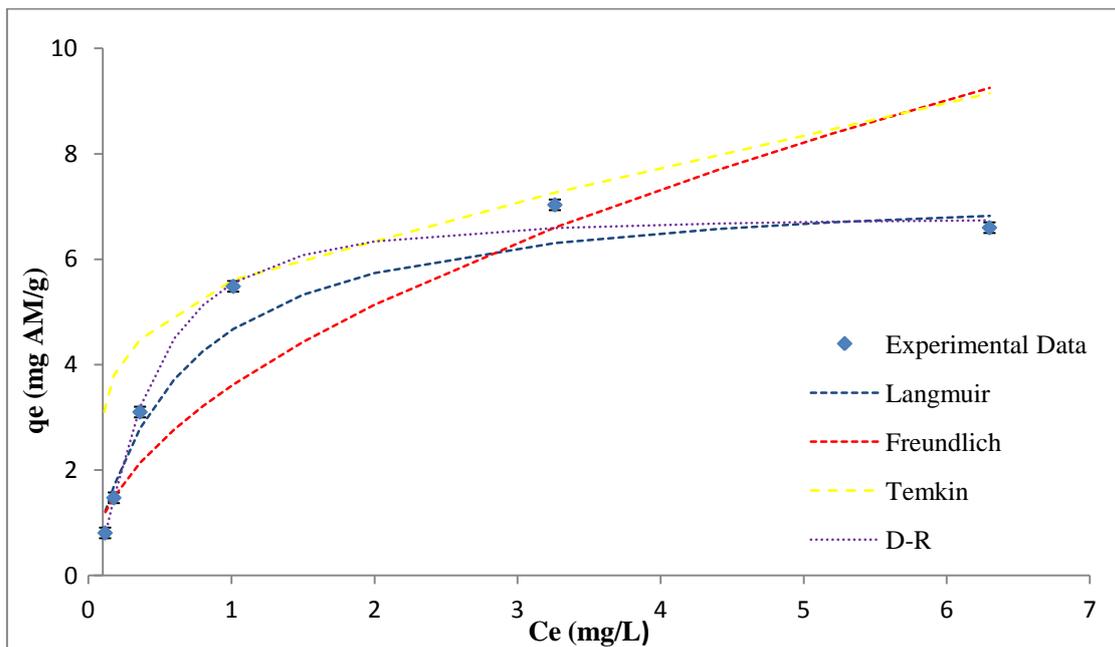
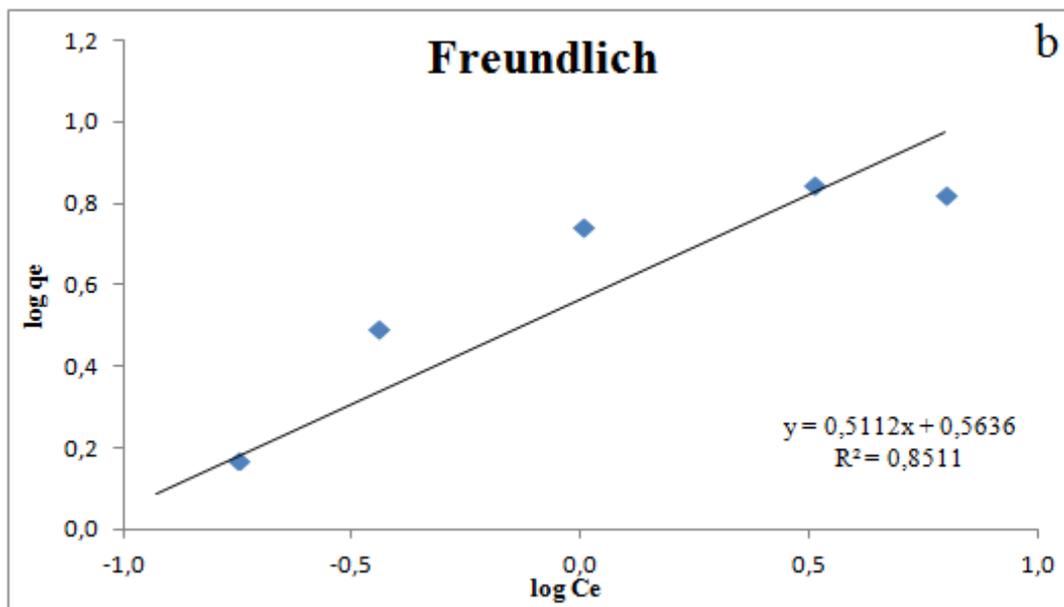
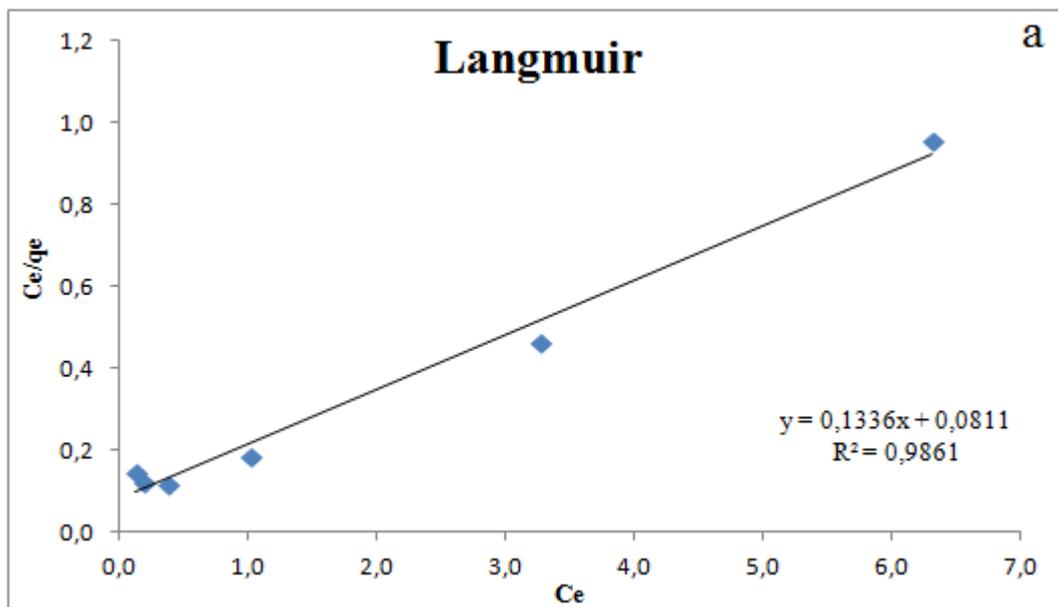


Figura 25: Linearização da isoterma de adsorção de AM pelo modelo de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) e D-R (d).



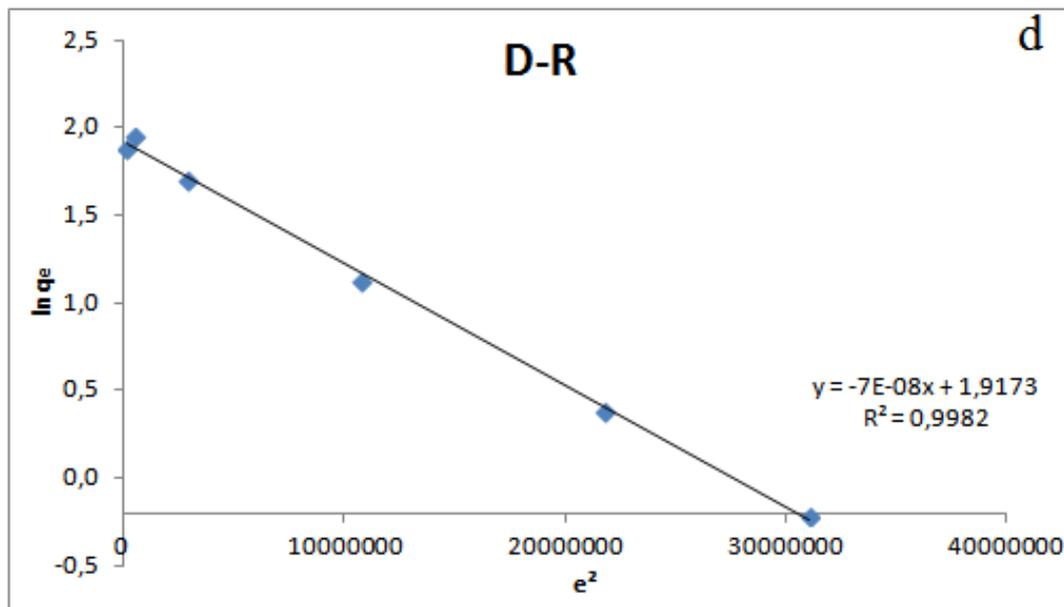
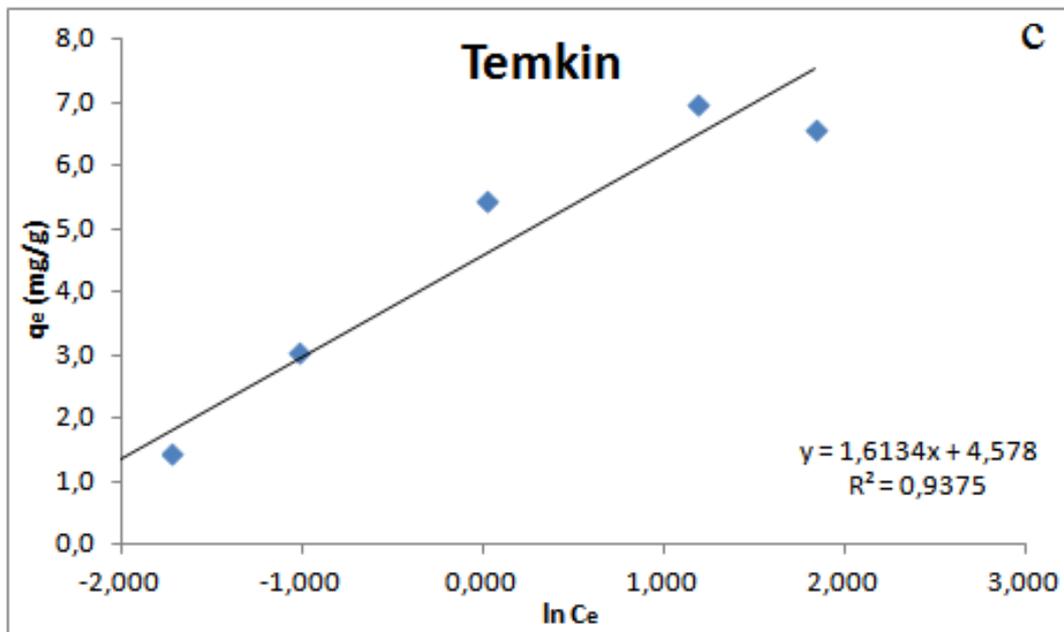


Tabela 8: Constantes de equilíbrio para o AM. Temperatura de 25°C, pH 7,5 e $f > 500 \mu\text{m}$.

Modelo Isoterma	Parâmetros	Valor
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	7,485
	K_{ads} (mg/L)	1,647
	R_L	0,288
	R^2	0,9861
	ERRSQ	0,008
Freundlich	n (mg/L)	1,956
	K_F (mg/g)	3,661
	R^2	0,8511
	ERRSQ	0,090
Temkin	a_T	1,613
	K_T (mg/L)	0,010
	B	1536,00
	R^2	0,9375
	ERRSQ	7,209
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	6,80
	B_1	-7.10^{-8}
	R^2	0,9982
	E (kJ/mol)	2,6726
	ERRSQ	0,098

A Tabela 8 mostram que o modelo de Dubinin-Radushkevich e de Langmuir descreveram melhor o processo de adsorção para o corante Azul de Metileno pelo método de regressão linear, por exibirem o coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1, indicando uma boa aplicabilidade dos dois modelos de adsorção.

O menor erro produzido por regressão não linear usando a função soma dos quadrados dos erros (ERRSQ) foi identificada pelo modelo de Langmuir com ERRSQ de 0,008.

A isoterma de D-R, nos permite calcular o valor da energia (E) na adsorção de AM. O valor obtido foi menor que 8 kJ/mol indicando que o processo de adsorção é físico.

A capacidade máxima de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir foi de 7,458 mg/g e um R_L de 0,288 comprovando uma boa adsorção, já que o resultado adquirido ficou entre 0 e 1.

Para o modelo de Freundlich o valor de K_F foi de 3,661 mg/g e o valor de n foi de 1,956 mg/L indicando uma boa adsorção entre o adsorvente e o corante, pois o valor da constante “n” ficou entre 1 a 10.

Os parâmetros de Temkin a_T e K_T apresentaram baixos valores 1,613 e 0,010 mg/L respectivamente, o que indica uma fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato. A constante do calor de adsorção apresentou um valor positivo ($B= 1536,00$) o que corresponde que a adsorção de azul de metileno em pecíolos de buriti é um processo exotérmico, ocorrendo liberação de energia durante o processo de adsorção.

SILVA et al (2012) estudaram a adsorção do corante azul de remazol por pecíolos de Buriti. A quantidade máxima adsorvida foi de 33 mg/g de acordo com o modelo de Sips, temperatura de 25°C, em pH 2 e tempo de equilíbrio de 3 horas e faixa granulométrica desejada 88 a 177 μm .

ANDRADE (2014) obteve carvão ativado a partir dos pecíolos de Buriti e estudou a adsorção do corante amarelo FN- 2R Cibacron. A comparação realizada com o carvão comercial mostra que o carvão obtido dos pecíolos de Buriti mostrou ser mais eficiente na adsorção do corante apresentando 99% de remoção, apresentando viabilidade de seu uso em estações de tratamento.

HONORATO e colaboradores (2015) avaliaram a adsorção do corante azul de metileno em resíduos agroindustriais da palha de milho e da bainha do palmito pupunha in natura. A caracterização desses adsorventes utilizando FTIR indicou a presença de grupos carboxílicos, hidroxílicos e carbonila. A capacidade máxima de adsorção foi de 102,8 mg/g para a palha de milho seguindo o modelo de Langmuir e de 50,9 mg/g para bainha de palmito seguindo o modelo de Freundlich com pH da solução de 7 e granulometria de 42 mesh. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 4 horas seguindo uma cinética de pseudossegunda ordem.

ALFREDO e coautores (2015) estudaram a adsorção do corante azul de metileno em casca da batata. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais

com $q_{\text{máx}}$ de 48,7 mg/g em batelada, temperatura de 25°C, granulometria do adsorvente de 425 μm e tempo de equilíbrio de 1 hora seguindo o modelo pseudossegunda ordem.

TAN e colaboradores (2007) pesquisaram a adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado da fibra da palma. Os ensaios foram realizados em temperatura de 30°C, tamanho da partícula de 200 μm , pH da solução de 6,5 e tempo de equilíbrio de 24 horas com modelo cinético pseudossegunda ordem. Os dados de equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 277,78 mg/g.

Fazendo uma breve comparação desses estudos com resultados obtidos, percebemos que a capacidade máxima de adsorção é influenciada principalmente com o tempo de agitação e tamanho da partícula tornando assim outros resíduos agroindustriais mais eficientes.

6. CONCLUSÃO

Os estudos de adsorção realizados com pecíolos de Buriti mostraram que esse resíduo apresenta capacidade de adsorver íons metálicos e corantes do meio aquoso.

A caracterização da biomassa de buriti realizada por (FTIR) permitiu determinar os principais grupos funcionais presentes no adsorvente como grupos hidroxilas, carbonila. A análise de MEV mostra que o material possui baixa porosidade e uma superfície relativamente lisa, e o EDS confirma a presença de Cu após a adsorção. O espectro de RMN ^{13}C permitiu identificar os principais constituintes da fibra de buriti que foram à celulose e a lignina. Através da análise térmica TGA/DTA foi possível identificar o evento de temperatura endotérmico abaixo de 100°C referente à perda de umidade do material e dois eventos exotérmicos acima de 100°C referente à degradação dos constituintes da fibra celulose, hemicelulose e lignina. O valor do pH_{PCZ} foi de 6,2 o que indica que acima desse valor a adsorção de cátions é favorecida.

Na avaliação do efeito do pH que é uma variável importante no processo de adsorção, o valor de pH ótimo para o metal Cobre (II) foi de pH 4,5 e para o corante Azul de Metileno foi entre pH 6 e 8.

A biomassa na menor faixa de granulometria estudada ($< 53\mu\text{m}$) apresentou melhor eficiência na remoção do metal. Isso ocorre devido a maior área superficial fornecida para a deposição das moléculas.

A cinética do corante azul de metileno foi estudada verificando que no tempo de 30 minutos o sistema encontrava-se em equilíbrio. O modelo pseudossegunda ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção. O valor da capacidade de adsorção de equilíbrio pelo modelo ($q_e = 3,15\text{mg/g}$) é similar ao valor experimental ($q_{e\text{ exp}} = 3,2\text{mg/g}$), apresentando um valor ótimo do coeficiente de determinação $R^2 = 1$.

O modelo de adsorção mais adequado para o Cu (II) o foi o de Langmuir com um coeficiente de determinação linear de 0,9903. A eficiência do adsorvente na remoção do metal em solução aquosa foi significativa dentro da faixa de concentração de 5 a 500 mg/L, a uma temperatura de 25°C , com pH 4,5 e no tempo de equilíbrio de 30 minutos. A capacidade máxima de adsorção, o $q_{\text{máx}}$, foi de 14,20 mg/g de biomassa, indicando um valor competitivo quando comparados com outros estudos utilizando a mesma biomassa.

Para o corante azul de metileno o modelo de adsorção mais adequado foi de Dubinin-Radushkevich com coeficiente de determinação linear de 0,9982 dentro da

faixa de concentração de 1,5 a 25 mg/L, com temperatura de 25°C, com pH 7,5 com tempo de agitação de 30 min. A capacidade máxima de adsorção $q_{\text{máx}}$ foi de 7,48 mg/g de acordo com o modelo de Langmuir.

Os resultados indicam que os pecíolos de buriti é um eficaz adsorvente para adsorção de Cu (II) e do corante azul de metileno, podendo ser utilizado para controle da poluição aquática gerada por efluentes industriais. A utilização dos pecíolos que são um resíduo se torna uma alternativa vantajosa, econômica e ambientalmente viável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P. et al. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 3, p. 0-0, 2005.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal of Chemical and Environmental Sciences**, v. 7, n. 4, p. 71-79, 2003.

AHMAD, M. A; PUAD, N. A. A; BELLO, O. S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 18-35, 2014.

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. **Engineering in life Sciences**, v. 5, n. 2, p. 158-162, 2005.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 5, p. 1628-1633, 2010.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, 2011.

AJMAL, M. et al. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 79, n. 1, p. 117-131, 2000.

ALFREDO, A. P. C. et al. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1-12, 2015.

ALVES, C. C. O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola. 212. 255f. Tese (Doutorado em Ciências de

Alimentos) – Programa de Pós- Graduação em Ciências de Alimentos - Universidade Federal de Belo Horizonte, Minas Gerais, 2012.

AMARASINGHE, B.; WILLIAMS, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, n. 1, p. 299-309, 2007.

AMORIN, D. J. et al. Characterization of Pequi (*Caryocar brasiliense*) Shells and Evaluation of Their Potential for the Adsorption of PbII Ions in Aqueous Systems. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 27, n. 3. P. 616-623, 2016.

ANDIA, J. P. M. Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos). Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científica. PUC-Rio, 2009.

ANDRADE, R. C. Preparação e Caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico. 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química - Universidade Federal da Grande Dourados, 2014.

ARAKAKI, A. H. Desenvolvimento de bioprocesso para produção de biomassa rica em cobre e zinco por fermentação submersa utilizando leveduras isoladas do Baru (*Dipteryx alata vog.*) e testados em resíduos da agroindústria brasileira. 2010. 152f. Tese (Doutorado em Processos Biotecnológicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 997-1026, 2005.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BARBOSA, A. P. Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti. 2011. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos do Goytacazes, Rio de Janeiro, 2011.

BASCI, N. et al. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. **Desalination**, v. 164, n. 2, p. 135 – 140, 2004.

BATISTA, T. S. Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente. 2014. 50f. Monografia (Graduação em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

BHATNAGAR, A; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277 – 296, 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 430/2011 – “Dispõe sobre condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa a altera a Resolução n° 357 de 17 de março de 2005, do conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.” – Data da legislação: 13/05/2011 – Publicação DOU n° 92, de 16/05/2011, pág. 89.

BRAZ, C. E. M. Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia. 2014. 116f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2014.

BUENO, B.Y.M.; Remoção de Pb, Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção/Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus*. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC – Rio. Rio de Janeiro, 2007.

CALFA, B. A.; TOREM, M. L. Uso de Biomassas em processo combinado Biossorção/Flotação para remoção de Metais Pesados. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica. Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2007.

CARDOSO, N. F. Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente. 2010. 54 F. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2010.

CARNEIRO, T. B. Frutos e polpa desidratada Buriti (*Mauritia flexuosa*): aspectos físicos, químicos e tecnológicos. **Revista verde de agro ecologia e desenvolvimento sustentável**, v. 6, n. 2, p. 105 – 111, 2011.

CAPORALIN, C. B. Comparação da Biossorção de Metais Terras-Raras pela Biomassa Melanizada do Fungo *Aspergillus nidulans* nas formas livres e imobilizadas. 2011. 144f. Dissertação (Mestre em Biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

CAZIÑARES, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latino-americana de Microbiología**, v. 42, p. 131 -143, 2000.

CHEN, X. et al. Interaction of *Pseudomonas putida* CZ1 with clays and ability of the composite to immobilize copper and zinc from solution. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 330-337, 2009.

COELHO, G. F et al. Uso de técnicas de Adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p. 291-317, 2014.

COSTA, C. H.; YAMAURA. M. Avaliação do potencial de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar para os íons de Pb. 2007.

CRUZ, C. C. V et al. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 249-257, 2004.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral / Sumário Mineral de 2014. Disponível em: <www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/cobre-sumario-mineral-2014>. Acessado em 22 mar. 2016.

DAS, N; VIMALA, R; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals – An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

DA SILVA, J. L. B. C et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

DA SILVA, A. B. S. Estudo de adsorção de íons cobre (II) em carboximetilquitosana: cinética de adsorção, isoterma e parâmetros termodinâmicos. 2014. 64 f. TCC (Bacharel em Química Industrial) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Goiás, 2014.

DEMIRAL, H. et al. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 188-196, 2008.

DENARI, G. B; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **Material de Apoio-Curso Teórico/Prático**. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2012.

DENG, H. et al. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 326-334, 2011.

DOS SANTOS, M. L. et al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

DOĞAN, M; ABAK, H; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 172-181, 2009.

EMBRAPA. Informação Técnica (Porto Velho, RO). Buriti (*Mauritia flexuosa*), 2005.

FARIAS, Y. M. M. Biossorção de metais pesados pelo fungo *Penicillium corylophilum*. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FARINELLA, N. V; MATOS, G. D; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource technology**, v. 98, n. 10, p. 1940-1946, 2007.

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

FENG, N. GUO, X. LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 1286-1292, 2009.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1, p. 144-152, 2007.

FREITAS, P. A. M. Estudo da adsorção de Di-2-Piridil Cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite XAD-2 e XAD-7: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH. 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

FONSECA, A. S. Caracterização tecnológica das fibras do estirpe de *Desmoncus polyacanthos* Mart. 2012. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

GARG, V. K. et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and pigments**, v. 63, n. 3, p. 243-250, 2004.

GIOLITO, I. et al. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial. **Calorimetria Exploratória Diferencial**, v. 34, p. 7-98, 2004.

GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

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

GÖKSUNGUR, YEKTA; ÜREN, SİBEL; GÜVENÇ, ULGAR. Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. **Turkish Journal of Biology**, v. 27, n. 1, p. 23-29, 2003.

GOMES, P. R. M. Estudo do potencial de adsorção dos íons Zinco em sistemas aquoso utilizando a casca e polpa do Baru (*Dipteryx alata*) como adsorvente. 2015. TCC (Graduação em Química Industrial). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás, 2015.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous materials**, v. 147, n. 1, p. 381-394, 2007.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1, p. 78-84, 2008.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6 ed. Bookman, Porto Alegre- RS, 2009.

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

IGWE, J.C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Ecletica Química**, v. 32, n. 1, p. 33 – 43, 2007.

ISECKE, B. G. ADSORÇÃO de íons cobre Cu^{2+} em superfície de casca de coco do dendê. 2012. TCC (Graduação em Química Industrial). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás, 2012.

JNR, M. H; SPIFF, A. I. Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) waste biomass. **Acta Chim. Slov**, v. 52, p. 174-181, 2005.

KABIR, M. M. et al. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13-23, 2013.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 471-478, 2003.

KANU, I.; ACHI, O. K. Industrial effluents and their impact on water quality of receiving rivers in Nigeria. **Journal of applied technology in environmental sanitation**, v. 1, n. 1, p. 75-86, 2011.

KLOCK, U et al. Química da madeira. **Curitiba: UFPR**, v. 3, 2005.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LANDIM, A. S. et al. Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 468-472, 2013.

LEAL, P. V. B; DOS ANJOS, J. P; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

MACHADO, F. M. Adsorção do corante sintético vermelho reativo 194 de efluente aquoso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por carvão ativo. 2011. 60 f. TCC (Graduação em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2011.

MATOS, T. N. Potencialidades das cascas de Jatobá do Cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) na adsorção de íons Pb(II). 2014. TCC (Licenciatura em Química). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás, 2014.

McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Flórida: CRC Press. inc. 1996. 186 p.

MELO, D. Q. et al. Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798-806, 2013.

MELO, D. Q. Uso de Resíduos Lignocelulósicos Ativados como Adsorventes na Remoção de Íons Metálicos Tóxicos: Estudos de Batelada e Coluna Utilizando Planejamento Experimental. 2015. 172 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará, 2015.

MEMON, J. R. et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, n. 2, p. 260-265, 2008.

MEMON, J. R. et al. Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 70, n. 2, p. 232-237, 2009.

MESTRE, A. S. et al. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.

MINAMISAWA, M. et al. Removal of copper (II) and cadmium(II) from water using roasted coffee beans. **Environmental Chemistry**, p. 259–265, 2005.

- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.
- MONTEIRO, R. A. Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- MONTEIRO, S. N. et al. Thermogravimetric stability of polymer composites reinforced with less common lignocellulosic fibers—an Overview. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 2, p. 117-126, 2012.
- NAIDU, D. A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on lead removal from aqueous solution by *Tectona Grandis L.F.* **International Journal of Research in Engineering & Technology (IJRET)** v. 1, p. 1-14, 2013.
- NAJA, G. M.; VOLESKY, B. Treatment of metal-bearing effluents: removal and recovery. **Handbook on heavy metals in the environment**, p. 247-291, 2010.
- NAMASIVAYAM, C. et al. ‘Waste’coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, n. 6, p. 477-483, 2001.
- NASERNEJAD, B. et al. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 1319-1322, 2005.
- NETO, J. C. O. et al. Adsorção do corante turquesa remazol por casca de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). **Cad. Pesq. São Luís**, v. 20, n. especial, p. 44-52, 2013.
- OLIVEIRA, F. D. et al. Copper and lead removal by peanut hulls: Equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 248, n. 1, p. 931-940, 2009.
- OLIVEIRA, R. F. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.

PARMAR, M.; THAKUR, L. S. Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. **Int. J. Plant Anim. Environ. Sci**, v. 3, n. 3, p. 2231-4490, 2013.

PEREIRA, S. J. et al. Celulose de buriti (*Mauritia vinifera* Martius) Buriti (*Mauritia vinifera* Martius) pulp. **Scientia Forestalis**, n. 63, p. 202-213, 2003.

PEZOTI, O. et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4401-4407, 2014.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PINO, G. H; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos - estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2011.

PIMENTEL, A. M. R.. Remoção de Co (II) e Mn (II) de soluções aquosas utilizando a biomassa *R. Opacus*. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais, PUC – Rio. Rio de Janeiro, 2011.

PINTO, M. V. S; SILVA, D. L; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, v.42, n. 4, p. 541-548, 2012.

PINTO, T. F. Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R Remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

PITOL, F. L. Aplicações sustentáveis de Biomassa: Novas perspectivas. **Revista da Unifebe**, v. 9, p. 100 – 109, 2011.

PROZIL, S. et al. Caracterização do Engaço da Uva e Avaliação do seu Potencial como Matéria-Prima Lenhocelulósica. **Millenium**, v. 44, p. 23-40, 2013.

RAMACHANDRA, T.; AHALYA, N.; KANAMADI, R. Biosorption: techniques and mechanisms. In: **CES Technical Report 110**. Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science Bangalore, 2005.

RAMOS, M. A. B. Cr (III) ion removal from aqueous solution by adsorption on activated carbon and biosorption and immobilized yeast. 2005. 150 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará – Belém, 2005.

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

ROSA, Sirlei da et al. Adsorção de corantes reativos utilizando sal quartenário de quitosana como adsorvente. 2009. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina, 2009.

SAHA, P; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. INTECH Open Access Publisher, 2011.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 1-13, 2011.

SALVADOR, G. Estudo da adsorção de Cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio. 2009. 40f. Relatório parcial – Estágio Supervisionado. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2008.

SILVA, D. S. A et al. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* Lf). **Cadernos de Pesquisa**, v. 19, n. especial, p.138-146, 2012.

SILVA, F. M et al. Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa sp*). **Cad. Pesq**, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, N. C. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) – UNESP, Ilha Solteira, São Paulo, 2012.

SHUKLA, S. R.; PAI, R. S.; SHENDARKAR, A. D. Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. **Separation and purification technology**, v. 47, n. 3, p. 141-147, 2006.

SINGH, K. K. et al. Low cost bio-sorbent 'wheat bran' for the removal of cadmium from wastewater: kinetic and equilibrium studies. **Bioresource technology**, v. 97, n. 8, p. 994 - 1001, 2006.

STERN, B. R. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 73, n. 2-3, p. 114-127, 2010.

TAN, I. A.W., HAMEED, B. H., AHAMED, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n.1, p. 111-119. 2007.

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.

UCUN, H. et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresource technology**, v. 85, n. 2, p. 155-158, 2002.

VALENCIA, C. A. V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VIEIRA, D. A. et al. Buriti: um fruto do Cerrado considerado uma planta de uso múltiplo. **Cenarium Farmacêutico**, v. 4, n. 4, p. 1 – 21, 2011.

VIEIRA, D. N; PAVAN, F. Estudo da adsorção de cobre empregando mamão formosa como adsorvente. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 2, n. 1, 2010.

VIEIRA, R. H. S. F.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**, v. 3, n. 1, p. 17-24, 2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, v. 97, n. 12, p. 1411-1419, 2006.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2, p. 203-216, 2001.

WANG, T. et al. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cr (III) onto titanate nanotubes. **Chemical engineering journal**, v. 215, p. 366-374, 2013.

ZAGO, J. F. Influência das características físico-química dos carvões ativados na adsorção de Saxitoxinas. 2010. 202f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2010.

ZHAO, S; ZHOU, T. Biosorption of methylene blue from wastewater by an extraction residue of *Salvia miltiorrhiza* Bge. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 330-337, 2016.