

**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Química**

**Rita Flávia Laurenti Ribeiro**

**Avaliação de Tortas de Oleaginosas com Potencial para Produção de  
Biodiesel na Obtenção de Materiais Adsorventes para Remoção de  
Metais em Meio Aquoso**

**Belo Horizonte**

**2012**

**UFMG-ICEx/DQ. 926<sup>a</sup>**

**T. 412<sup>a</sup>**

**Rita Flávia Laurenti Ribeiro**

**Avaliação de Tortas de Oleaginosas com Potencial para Produção de Biodiesel na Obtenção de Materiais Adsorventes para Remoção de Metais em Meio Aquoso**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor - Ciências - Química.

**Belo Horizonte**

**2012**

R484a  
2012  
T

Ribeiro, Rita Flávia Laurenti  
Avaliação de tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso [manuscrito] / Rita Flávia Laurenti Ribeiro. 2012.

[xxi], 159 f.: il.

Orientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Coorientadora: Leticia Malta Costa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química Analítica - Teses 2. Torta oleaginosa - Teses 3. Biodiesel - Subprodutos - Teses 4. Metais - Absorção e adsorção - Teses 5. Cádmiio - Teses 6. Chumbo - Teses 7. Carbono ativado - teses I. Nascentes, Clésia Cristina, Orientadora II. Costa, Leticia Malta, Coorientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br




**"Avaliação de Tortas de Oleaginosas com Potencial para Produção de Biodiesel  
na Obtenção de Materiais Adsorventes para Remoção de Metais em Meio  
Aquoso"**

**Rita Flávia Laurenti Ribeiro**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Profa. Clésia Cristina Nascentes - Orientadora  
UFMG

  
Profa. Leticia Malta Costa - Co-Orientadora  
UFMG

  
Prof. Éder Cláudio Lima  
UFRGS

  
Prof. César Ricardo Teixeira Tarley  
UEL

  
Profa. Adriana Silva França  
UFMG

  
Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes  
UFMG

Belo Horizonte, 09 de outubro de 2012.

*Ao Senhor Jesus, toda minha gratidão!*

*Aos meus queridos pais João e Maria Helena*

*Ao meu marido Rodrigo*

*Aos meus filhos Sara e Samuel*

*Aos meus irmãos Daniel e Elizandra*

***Dedico.***

## AGRADECIMENTOS

*Ao Senhor Jesus pelo grande amor, fidelidade, provisão. Por realizar este grande sonho.*

*Ao meu marido pelo grande apoio. Aos meus filhos pela compreensão nos momentos de carência. Aos meus pais pelo amor e dedicação.*

*À Prof<sup>a</sup>. Clésia C. Nascentes, pela orientação, ensinamentos, dedicação, competência, amizade e confiança durante a realização desse trabalho.*

*À Prof<sup>a</sup>. Letícia Malta Costa pela co-orientação e amizade.*

*Ao meu aluno de iniciação científica, Vitor Soares, pela valiosa dedicação.*

*Ao Prof. Pedro Castro Neto, da Universidade Federal de Lavras, pelas amostras de tortas de nabo forrageiro, pinhão manso, girassol, pequi e tremoço e pela parceria.*

*Ao Prof. Luis Raats, do Instituto Federal de Machado, pela torta de mamona.*

*Aos colegas do Geapa pelos anos de amizade, estudo e trabalho: Frank, Silvéria, Leonel, Aline, Leila, Deyse, Livia, Patricia, Elizângela, Joane, Priscila, Heullá, Luciano, Walter.*

*Aos colegas que contribuíram na realização desse trabalho; João Paulo Mesquita, Marcos, Roberta Viana, Ivo, Juber, e a aqueles que não me recordo no momento.*

*À Prof<sup>a</sup>. Cynthia P. Demichele pela amizade e assistência na docência da Química Geral Experimental.*

*Às Prof<sup>as</sup>. Ruth H. U. Borges, Sandra Carvalho e Maria José S. F. Silva pela revisão do manual de docência de Química Geral Experimental para bolsistas Reuni.*

*À Prof<sup>a</sup>. Luiza de Marilac P. Dolabella pela amizade e pelos ensinamentos proveitosos na docência da Química Analítica Experimental e aos professores Maria José Silva, Liu W. Yu, Ione M. F. de Oliveira, Cláudia C. Windmoller,*

*José Bento B. da Silva, Isabel C. P. Fortes, Paulo J. S. Barbeira e Simone F. B. Tofani.*

*Ao Prof. Vinícius Caliman e equipe do projeto de desenvolvimento de material didático para a disciplina de Química Geral Teórica (Prof. Eduardo Nicolau, Profª. Leticia Teixeira, Prof. Vito De Bellis, Prof. William Rocha)*

*Ao Prof. Rochel Lago pela infraestrutura para produção do carvão ativado.*

*À Profª. Maria Irene pelas análises termogravimétricas.*

*À Profª. Sandra Carvalho pela infra-estrutura para a realização da titulação potenciométrica.*

*Aos professores Humberto Stumpf, Ângelo de Fátima e Cláudio Donnici.*

*Aos laboratórios do centro de microscopia da UFMG, aos laboratórios de infra-estrutura do DQ/UFMG de análise elementar, infravermelho e de absorção atômica pelos serviços prestados. Aos técnicos: Roberto, Marley, Ana, Sandra e Gustavo pelas análises realizadas.*

*Aos funcionários: Denise, Paulete, Lílian, Kátia, Adalgiza, Leonardo, Anderson, Onésimo, Wladimir, Rúbio, Rogério, José Souto, Edson pelos serviços prestados.*

*Às secretárias da Pós-graduação pela atenção, paciência e serviços prestados.*

*Ao Giz-UFMG pela oportunidade de aperfeiçoamento da docência.*

*Ao Reuni pela experiência na docência do ensino superior.*

*À Capes-Reuni, pela bolsa de doutorado por 4 anos.*

*Às agências de fomento FAPEMIG (Processo APQ-06976-07) e CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.*

*A todos que colaboraram de alguma forma,*

*Muito obrigada!*

*“Porque desde a antiguidade não se ouviu, nem com ouvidos se percebeu, nem com os olhos se viu Deus além de ti, que trabalha para aquele que nele espera.”*

*Isaías 64:4*



## RESUMO

---

Neste trabalho, diferentes materiais adsorventes foram preparados a partir de seis tipos de tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel: pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.), mamona (*Ricinus communis* L.), girassol (*Helianthus annuus* L.), pequi (*Caryocar brasiliense* L.) e tremoço (*Lupinus albus* L.) As tortas foram avaliadas in natura, após modificação química e na forma de carvão ativado. A modificação química foi realizada pelo tratamento das tortas com ácido cítrico, NaOH, ou pela combinação de NaOH e ácido cítrico. O carvão ativado foi obtido pela ativação física com  $\text{CO}_{2(g)}$  e funcionalização com  $\text{HNO}_3$  (CAT). Todos os adsorventes foram caracterizados por análise de superfície, análise termogravimétrica, espectrometria de fluorescência de raios-X, análise elementar, espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura, pH no ponto de carga zero e titulação potenciométrica (TP). A partir da caracterização, selecionaram-se alguns materiais para os estudos de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de soluções aquosas em batelada. Os efeitos de diferentes fatores como pH, concentração de adsorvente, tempo de agitação, tamanho de partícula e modificação química foram avaliados nos estudos adsorptivos. Após a otimização das condições de adsorção, estudos foram realizados para determinação da capacidade máxima de adsorção desses materiais, sendo os modelos lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados experimentais ajustados aos. Os resultados indicaram que os materiais modificados quimicamente apresentaram alta capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  do meio aquoso, sendo a maior apresentada pelo material obtido da torta de nabo forrageiro (TNF). As capacidades máximas de adsorção obtidas para os adsorventes obtidos da TNF, segundo a isoterma de Langmuir, foram: 58,5 mg Cd g<sup>-1</sup> (0,52 mmol Cd g<sup>-1</sup>) e 357,1 mg Pb g<sup>-1</sup> (1,72 mmol Pb g<sup>-1</sup>) de material modificado com ácido cítrico 0,6 mol L<sup>-1</sup> (NC0.6); 64,1 mg Cd g<sup>-1</sup> (0,57 mmol Cd g<sup>-1</sup>) e 270,3 mg Pb g<sup>-1</sup> (1,30 mmol Pb g<sup>-1</sup>) de material modificado com NaOH e ácido cítrico (NHC) e de 166,7 mg Cd g<sup>-1</sup> (1,48 mmol Cd g<sup>-1</sup>) e 500,0 mg g<sup>-1</sup> (2,41 mmol Pb g<sup>-1</sup>) de carvão ativado funcionalizado (CAT). Esses materiais apresentaram capacidades adsorptivas superiores à de carvões ativados comerciais, tal como a do Norit C. Estudos de adsorção-dessorção demonstraram que esses materiais podem ser usados por vários ciclos consecutivos, pois a interação metal-adsorvente é reversível e uma completa dessorção foi alcançada usando solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos nesse

trabalho indicam a viabilidade de usar esses subprodutos da produção do biodiesel para a produção de adsorventes de íons metálicos, pois são agrosresíduos abundantes, portanto de baixo custo, obtidos por um processo simples, e que apresentaram alta capacidade adsorviva, representando uma excelente alternativa para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em efluentes industriais. Assim sendo, podem contribuir para um desenvolvimento sustentável da produção de biodiesel.

**Palavras-chave:** tortas de oleaginosas, carvão ativado, sub-produtos da produção do biodiesel, adsorção, dessorção, modificação química, metal,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

## ABSTRACT

---

In this work, different adsorbent materials were obtained from six kinds of oilseed cakes with potential for biodiesel production, such as jatropha (*Jatropha curcas* L.), radish (*Raphanus sativus* L.), castor beans (*Ricinus communis* L.), sunflower (*Helianthus annuus* L.), pequis (*Caryocar brasiliense* L.) and lupine (*Lupinus albus* L.). The adsorbents were evaluated *in nature*, after chemical modification and in the form of activated carbon. The chemical modification was carried out by treating the radish cakes with citric acid, NaOH, or by the combination of NaOH and citric acid. The activated carbon was obtained by physical activation with CO<sub>2</sub> (g) and functionalization with HNO<sub>3</sub> (CAT). All adsorbents were characterized by surface analysis, thermogravimetric analysis, fluorescence spectrometry X-ray, elemental analysis, infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy, point of zero charge and potentiometric titration (PT). From the characterization, some materials were selected for studies of adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions in batch or in batch experiments?. The effects of the different factors such as pH, concentration of adsorbent, agitation time, particle size and chemical modification were evaluated in the adsorption studies. After optimization of the conditions for adsorption, studies were performed to determine the maximum adsorption capacity of these materials. The experimental data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm linear models. Results indicated that the chemically modified materials showed high adsorption capacity Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous medium, being the highest obtained with radish press cake (TNF). The maximum adsorption capacities obtained from the adsorbents derived TNF, according to the Langmuir isotherm were 58.5 mg Cd g<sup>-1</sup> (0.52 mmol Cd g<sup>-1</sup>) and 357.1 mg Pb g<sup>-1</sup> (1.72 mmol Pb g<sup>-1</sup>) for material modified with citric acid 0.6 mol L<sup>-1</sup> (NC0.6); 64.1 mg Cd g<sup>-1</sup> (0.57 mmol Cd g<sup>-1</sup>) and 270.3 mg Pb g<sup>-1</sup> (1.30 mmol Pb g<sup>-1</sup>) for modified with NaOH and citric acid (NHC), and 166.7 mg Cd g<sup>-1</sup> (1.48 mmol Cd g<sup>-1</sup>) and 500.0 mg Pb g<sup>-1</sup> (2.41 mmol Pb g<sup>-1</sup>) for functionalized activated carbon (CAT). These materials showed higher adsorptive capacity than some commercial activated carbons such as Norit C. Adsorption-desorption studies showed that these materials can be used for several consecutive cycles, indicating that the adsorbent-metal interaction is reversible and complete desorption was achieved using HNO<sub>3</sub> solution of 0.1 mol L<sup>-1</sup>. The results obtained in this study indicate the feasibility of using these byproducts of biodiesel production for the production of adsorbents of metal ions, since they

are an abundant agricultural waste product, therefore low cost, obtained by a simple process, and that showed high adsorptive capacity, representing a excellent alternative for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in industrial effluents. Therefore, they can contribute to sustainable development of biodiesel production.

Keywords: oilseed cakes, activated carbon, by-products of biodiesel production, adsorption, desorption, chemical modification, metal,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo adsorativo sólido-líquido. Fonte: <sup>33</sup> .....	17
Figura 2. Estrutura da celulose, hemicelulose e da lignina. Fonte: <sup>158</sup> .....	20
Figura 3. Mecanismo da esterificação da celulose pela formação de ésteres e anidridos usando ácidos carboxílicos na presença de catalisadores ácidos (ácido cítrico).....	24
Figura 4. Fluxograma de preparo dos adsorventes <i>in natura</i> (IN) e sem fase lipídica (SFL). 32	
Figura 5. Fluxograma do preparo de adsorventes modificados quimicamente. ....	33
Figura 6. Fluxograma do preparo do carvão ativado (CA).....	36
Figura 7. Preparo do carvão ativado funcionalizado (CAT). ....	37
Figura 8. Composição de CHN nos materiais <i>in natura</i> .....	55
Figura 9. Teores de Ca, K e S nos adsorventes <i>in natura</i> .....	56
Figura 10. Teores de microelementos nos adsorventes <i>in natura</i> . ....	57
Figura 11. Teor de fibras das tortas <i>in natura</i> de nabo forrageiro, pinhão manso, mamona, girassol, pequi e tremoço. ....	58
Figura 12. Curvas de TGA-DTG sob atmosfera de N <sub>2</sub> dos diferentes tipos de tortas de oleaginosas <i>in natura</i> .....	61
Figura 13. Curvas de TGA sob atmosfera de N <sub>2</sub> das tortas de oleaginosas <i>in natura</i> . ....	62
Figura 14. Espectros de absorção molecular na região do infravermelho da torta de nabo forrageiro (01) <i>in natura</i> e (02) após modificação com NaOH e ácido cítrico. ....	70
Figura 15. Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos materiais <i>in natura</i> e modificado por NaOH e ácido cítrico obtidos a partir da torta de pequi e girassol. .	71
Figura 16. Espectros de absorção molecular na região do infravermelho de todas as tortas de oleaginosas modificadas quimicamente por NaOH e ácido cítrico (HC).....	73
Figura 17. Micrografias obtidas por SEM-EDS dos materiais <i>in natura</i> (após lavagem com água destilada) e modificados (NaOH (0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> ) das tortas de pinhão e nabo. ....	74

Figura 18. Micrografias obtidas por SEM-EDS dos materiais <i>in natura</i> e modificados (NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> ) das tortas de pequi e tremoço.....	75
Figura 19. Micrografias obtidas por SEM-EDS dos materiais <i>in natura</i> (após lavagem com água destilada) e modificados (NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> ) das tortas de mamona e girassol. ....	76
Figura 20. Gráfico de Pareto – estimativa dos efeitos das principais variáveis envolvidas na remoção de Cd <sup>2+</sup> pelas tortas de nabo forrageiro e pinhão manso quimicamente modificadas. ....	80
Figura 21. Efeito do tempo de agitação na adsorção de Cd <sup>2+</sup> e de Pb <sup>2+</sup> para a torta de nabo modificada quimicamente (NHC) (C <sub>Cd2+</sub> : 12 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>Pb2+</sub> : 10 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>adsorvente</sub> : 0,5 g L <sup>-1</sup> ; granulometria < 300 µm; pH <sub>inicial</sub> : 5,5).....	82
Figura 22. Efeito da modificação química na remoção de Pb <sup>2+</sup> pela torta de nabo forrageiro (C <sub>Pb2+</sub> :10 mg L <sup>-1</sup> ; m: 0,0125 g; V: 25 mL; granulometria < 300 µm; pH <sub>inicial</sub> : 5,5). ....	83
Figura 23. Efeito do pH na remoção de Cd <sup>2+</sup> pela torta de nabo forrageiro e pinhão manso modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico. ....	84
Figura 24. Adsorção de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> pelos diferentes tipos de tortas de oleaginosas <i>in natura</i> e modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico (C <sub>adsorvente</sub> : 0,5 g L <sup>-1</sup> ; V: 25,0 mL; granulometria: <300 µm; C <sub>Cd2+</sub> : 10 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>Pb2+</sub> : 10 mg L <sup>-1</sup> ; pH 5,5; t <sub>agitação</sub> : 120 min). ....	85
Figura 25. Micrografias SEM-EDS sobre a morfologia e composição dos adsorventes: NIN (a); NHC (b); NC0.6 (c). ....	87
Figura 26. Micrografias SEM-EDS sobre a morfologia e composição dos adsorventes após adsorção de Cd <sup>2+</sup> (a) NHC-Cd; (b) NC0.6-Cd. ....	88
Figura 27. Micrografias SEM-EDS sobre a morfologia e composição dos adsorventes após adsorção de Pb <sup>2+</sup> (a) NHC-Pb; (b) NC0.6-Pb.....	88
Figura 28. Perfis da análise termogravimétrica dos materiais modificados e <i>in natura</i> obtidos da torta de nabo forrageiro (Taxa de aquecimento: 10°C min <sup>-1</sup> ; N <sub>2</sub> :10 mL min <sup>-1</sup> ).....	89
Figura 29. Espectros dos diferentes tipos de adsorventes obtidos a partir da torta de nabo forrageiro: 01 – NH; 02 – NHC; 03 – NC1.0; 04 – IN; 05 – NC0.6; número de onda: 4500 a 2000 cm <sup>-1</sup> (a); 2000 a 500 cm <sup>-1</sup> (b).....	93
Figura 30. Espectros de FTIR dos adsorventes NHC (a) e NC0.6 (b), antes e após adsorção de Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	94

Figura 31. Capacidade de remoção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por adsorventes modificados quimicamente obtidos a partir da torta de nabo ( $C_{\text{adsorvente}}$ : $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $V$ : $25,0 \text{ mL}$ ; granulometria: $<300 \mu\text{m}$ ; $C_{\text{Cd}^{2+} \text{ e } \text{Pb}^{2+}}$ : $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pH}$ $6,8$ - tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).....	99
Figura 32. Isoterma de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ pelos adsorventes NHC e NC0.6 ( $C_{\text{adsorvente}}$ : $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $V$ : $25 \text{ mL}$ ; $t_{\text{agitação}}$ : $120 \text{ min}$ ; $\text{pH}$ $6,8$ (tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).....	100
Figura 33. Linearização da isoterma de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ pelo material NC0.6 segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	102
Figura 34. Linearização da isoterma de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ pelo material NHC segundo o modelo de (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	103
Figura 35. Isoterma de adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ pelos adsorventes NC0.6 e NHC segundo o modelo de Langmuir e Freundlich.....	104
Figura 36. Isoterma de adsorção do $\text{Pb}^{2+}$ pelos adsorventes NC0.6 e NHC.....	105
Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ pelo adsorvente CAT.....	113
Figura 38. Micrografias SEM-EDS revelam a morfologia e a composição de CA (a); CAT (b); CAT após adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ (c) e de $\text{Pb}^{2+}$ (d).....	114
Figura 39. Perfis TGA em atmosfera de $\text{N}_2$ (a) e ar (b) para o carvão ativado (CA) e tratado com $\text{HNO}_3$ (CAT) obtidos da torta de nabo forrageiro.....	115
Figura 40. Espectros FTIR do carvão ativado (CA) e tratado com $\text{HNO}_3$ (CAT) antes e após adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .....	118
Figura 41. Tempo de equilíbrio obtido para os materiais CA e CAT para a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	121
Figura 42. Isotermas de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ (a) e $\text{Pb}^{2+}$ (b) pelo carvão tratado com $\text{HNO}_3$ (CAT) e pelo carvão ativado (CA) ( $C_{\text{adsorvente}}$ : $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_{\text{Cd}^{2+} \text{ e } \text{Pb}^{2+}}$ : $10,00 - 400,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; $T$ : $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t_{\text{agitação}}$ : $120 \text{ min}$ ; $\text{pH}$ : $6,8 \pm 0,2$ - Tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).....	123

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características e potencialidades das matérias primas brasileiras para produção de biodiesel. ....	7
Tabela 2. Padrões de lançamento de efluentes para alguns íons metálicos .....	14
Tabela 3. Subprodutos agrícolas estudados como adsorventes de íons metálicos .....	16
Tabela 4. Quantidades dos reagentes utilizados no preparo de 1 L das soluções tampão ..	30
Tabela 5. Procedimentos de modificação química aplicados às tortas <i>in natura</i> .....	34
Tabela 6. Variáveis fixadas nos experimentos de adsorção .....	44
Tabela 7. Variáveis e níveis usados no planejamento fracionário $2^{5-2}$ para as tortas de nabo forrageiro e pinhão manso na adsorção de $Cd^{2+}$ .....	45
Tabela 8. Condições instrumentais para determinação de Cd e Pb após testes de adsorção .....	47
Tabela 9. Características morfológicas das tortas de oleaginosas <i>in natura</i> .....	54
Tabela 10. Características principais do perfil da curva TGA obtida para as tortas IN .....	60
Tabela 11. Atribuições de bandas de absorção no IV de materiais lignocelulósicos* .....	69
Tabela 12. Análise das características morfológicas dos materiais modificados em relação aos materiais <i>in natura</i> .....	77
Tabela 13. Resultados do planejamento fracionário $2^{5-2}$ para adsorção de $Cd^{2+}$ pelas tortas de nabo forrageiro e pinhão manso <i>in natura</i> e quimicamente modificadas .....	79
Tabela 14. Características principais do perfil da curva TGA obtida para os materiais modificados (NH, NHC, NC0.6 e NC1.0) .....	90
Tabela 15. Teor de C, H, N nos adsorventes modificados obtidos a partir da torta de nabo forrageiro .....	90
Tabela 16. Valores de pKa, $pH_{pcz}$ e quantidade de grupos funcionais dos adsorventes preparados a partir da torta de nabo forrageiro modificada quimicamente .....	96



Tabela 17. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção $\text{Cd}^{2+}$ .....	101
Tabela 18. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção $\text{Pb}^{2+}$ .....	106
Tabela 19. Comparação da capacidade de adsorção máxima de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ dos adsorventes NHC e NC0.6 com outros adsorventes descritos na literatura .....	107
Tabela 20. Capacidade de adsorção-dessorção do material NHC em mini-coluna com solução monometálica contendo 0,1 mg do metal sob fluxo de $1 \text{ mL min}^{-1}$ .....	109
Tabela 21. Eficiência de remoção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em sistemas multimetálicos pelos materiais adsorventes NC0.6 e NHC.....	110
Tabela 22. Comparação das características texturais obtidas para os materiais <i>in natura</i> , modificados quimicamente e carvões ativados produzidos a partir da torta de nabo .....	112
Tabela 23. Análise elementar do carvão ativado (CA) e funcionalizado (CAT) .....	116
Tabela 24. Resultados da titulação potenciométrica dos materiais CA e CAT .....	119
Tabela 25. Comparação dos coeficientes das isotermas e parâmetros estatísticos para a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ pelos carvões CAT e CA .....	122
Tabela 26. Capacidades de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) por carvões ativados .....	124
Tabela 27. Capacidade de adsorção e dessorção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ pelo material CAT em mini-coluna com solução monometálica de $10 \text{ mg L}^{-1}$ sob fluxo de $1 \text{ mL min}^{-1}$ .....	126
Tabela 28. Eficiência de remoção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em sistemas multimetálicos pelo carvão ativado CAT .....	127

## LISTA DE ABREVIAÇÕES

---

<b>AOAC</b>	Do inglês: <i>Association of Official Analytical Chemists</i>
<b>BET</b>	Método BET: de Brunauer, Emmet e Teller) para determinação de área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
<b>CA</b>	Carvão ativado
<b>CAT</b>	Carvão ativado tratado com $\text{HNO}_3$
<b><math>C_e</math></b>	Concentração de metal não adsorvido na solução em equilíbrio (mg de metal / volume de solução: ( $\text{mg L}^{-1}$ ))
<b>CHN</b>	Composição elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
<b>FAAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês: <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>FB</b>	Fibra Bruta
<b>FDA</b>	Fibra em Detergente Ácido
<b>FDN</b>	Fibra em Detergente Neutro
<b>FRX</b>	Fluorescência de raios-X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>HE</b>	Hemicelulose
<b>IN</b>	<i>In natura</i>
<b><math>K_F</math></b>	Constante da isoterma de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ) e n é o expoente de Freundlich (adimensional) indicativo da afinidade entre estas espécies
<b><math>K_L</math></b>	Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ de metal)

<b>SEM-EDS</b>	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (do inglês: <i>Scanning Electron Microscopy-SEM with Energy Dispersive Spectrometry-EDS, micro-analysis</i> )
<b>NC0.6</b>	Nabo modificado com ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup>
<b>NC1.0</b>	Nabo modificado com ácido cítrico 1,0 mol L <sup>-1</sup>
<b>NH</b>	Nabo modificado com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>
<b>NHC</b>	Nabo modificado com ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> após NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>
<b>pH<sub>pcz</sub></b>	pH no potencial de carga zero
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantidade de metal adsorvido em solução em equilíbrio por unidade de massa (mg de metal / g de adsorvente)
<b>q<sub>max</sub></b>	Quantidade máxima de metal adsorvido em solução por unidade de massa (mg de metal / g de adsorvente); corresponde à saturação do adsorvente
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial específica (método BET: de Brunauer, Emmet e Teller): (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>TG/DTG</b>	Termogravimetria e termogravimetria derivada
<b>TP</b>	Titulação potenciométrica

## SUMÁRIO

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
2.1. Objetivo geral .....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
2.3. Estrutura da tese .....	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	6
3.1. Biodiesel.....	6
3.2. Subprodutos da Produção de Biodiesel.....	8
3.3. Contaminação de recursos hídricos por metais .....	13
3.4. Tratamento de efluentes contaminados com metais.....	14
3.5. Adsorção de metais.....	17
3.5.1. Grupos funcionais .....	19
3.5.2. Influência do pH .....	21
3.5.2.1. pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) .....	22
3.5.3. Modificação Química .....	23
3.5.4. Isotermas de adsorção .....	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
4.1. Amostras .....	29
4.2. Equipamentos, reagentes e soluções.....	29
4.3. Preparo dos adsorventes.....	31
4.4. Preparo dos adsorventes in natura (IN) e sem fase lipídica (SFL) .....	31
4.5. Modificação química das tortas .....	33
4.6. Preparo de carvão ativado.....	35

4.7.	Funcionalização do carvão ativado.....	37
4.8.	Caracterização física dos adsorventes .....	38
4.8.1.	Área superficial específica (método BET).....	38
4.8.2.	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS).....	38
4.9.	Caracterização química das amostras.....	39
4.9.1.	Determinação do teor de fibras .....	39
4.9.2.	Análise elementar (CHN).....	40
4.9.3.	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	40
4.9.4.	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	40
4.9.5.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	41
4.9.6.	Titulação potenciométrica (TP).....	41
4.9.7.	pH no ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ).....	43
4.10.	Otimização do processo de adsorção de metais em solução aquosa.....	43
4.11.	Quantificação das concentrações dos íons metálicos em solução.....	47
4.12.	Avaliação do processo adsortivo .....	48
4.13.	Isotermas de adsorção .....	49
4.14.	Estudos de adsorção-dessorção de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ em mini-coluna.....	50
4.15.	Adsorção de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ em sistemas multimetálicos .....	51
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	52
	<b>PARTE 1</b> .....	53
5.1.	<b>Adsorventes <i>in natura</i></b> .....	53
5.1.1.	Caracterização física .....	53
5.1.1.	Caracterização química.....	54
5.1.1.1.	Análise elementar .....	54
5.1.1.2.	Constituintes inorgânicos.....	56
5.1.1.3.	Determinação do teor de fibras.....	58

5.1.1.4.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
5.1.1.5.	Análise por FTIR.....	63
5.1.2.	Otimização do processo de adsorção.....	63
<b>PARTE 2</b>	.....	<b>65</b>
<b>5.2. Adsorventes quimicamente modificados</b>	.....	<b>65</b>
5.2.1.	Modificação química.....	65
5.2.2.	Caracterização físico-química .....	68
5.2.2.2.	FTIR .....	68
5.2.2.1.	SEM-EDS.....	73
5.2.3.	Estudos de adsorção com tortas modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico.....	78
5.2.4.	Estudos adsorptivos com outros tipos de modificações químicas para a torta de nabo forrageiro. ....	86
5.2.4.1.	Caracterização dos novos adsorventes obtidos da torta de nabo forrageiro modificado .....	86
5.2.4.1.1.	Textura e morfologia dos adsorventes .....	86
5.2.4.1.2.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	89
5.2.4.1.3.	Análise elementar.....	90
5.2.4.1.4.	Identificação dos grupos funcionais.....	91
5.2.4.1.5.	TP, pKa e pH <sub>pcz</sub> .....	95
5.2.5.	Tempo de equilíbrio na adsorção de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> .....	98
5.2.6.	Isotermas de Equilíbrio de Adsorção .....	100
5.2.7.	Estudos de adsorção-dessorção em coluna .....	108
5.2.7.	Adsorção de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> em sistemas multimetálicos .....	109
<b>PARTE 3</b>	.....	<b>111</b>
<b>5.3. Carvão ativado de nabo forrageiro</b>	.....	<b>111</b>
5.3.1.	Caracterização do carvão ativado .....	111
5.3.1.1.	Área superficial .....	111

5.3.1.2.	TGA e análise elementar.....	115
5.3.1.3.	FTIR, PT e pH <sub>pCZ</sub> .....	117
5.3.2.	Isoterma de Adsorção .....	120
5.3.3.	Estudos de adsorção-dessorção em coluna .....	125
5.3.4.	Avaliação preliminar de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> em sistemas multimetálicos .....	126
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>128</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</b> .....	<b>130</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>131</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>149</b>
	ANEXO A. Equação geral que descreve a titulação potenciométrica de uma mistura de um ácido forte com N ácidos fracos (grupos de superfície).....	149
	ANEXO B. Dados experimentais da isoterma de Cd <sup>2+</sup> pelo material NC0.6 .....	151
	ANEXO C. Micrografias de diferentes tipos de oleaginosas in natura: pinhão manso (C1), nabo forrageiro (C2), pequi (C3), tremoço (C4), mamona (C5), girassol (C6) .....	152
	ANEXO C 1. Pinhão.....	152
	ANEXO C 2. Nabo forrageiro .....	153
	ANEXO C 3. Pequi .....	154
	ANEXO C 4. Tremoço.....	155
	ANEXO C 5. Mamona.....	156
	ANEXO C 6. Girassol.....	157
	ANEXO D. Publicações relacionadas à tese.....	158

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por energia em todo o mundo e a progressiva redução das reservas de petróleo têm contribuído para o crescimento da produção de energia por fontes renováveis como a do biodiesel <sup>1</sup>. No Brasil a soja, girassol, mamona, palma, milho, nabo forrageiro e outras oleaginosas têm sido usadas para produzir biodiesel <sup>2</sup>, sendo a soja responsável por cerca de 80 % da produção nacional. No entanto, ainda é necessário investir em culturas de plantas não comestíveis que produzam um alto teor de óleo <sup>3</sup>

A produção de biodiesel gera, atualmente, toneladas de subprodutos (tortas, farelos, glicerina e lecitina) ao ano e essa geração tem crescido com o aumento da produção de biodiesel para atender maiores percentuais de mistura de biodiesel puro ao óleo diesel. A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. A partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, conforme Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009 e esse valor está previsto até 2013 <sup>4; 5</sup>. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, de 2,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2012, para cerca de 6,3 bilhões de litros <sup>6</sup>. Para cada tonelada de oleaginosa processada para o biodiesel, produzem-se, aproximadamente 3,6 toneladas de torta <sup>4</sup>. Diante disso, estima-se que serão gerados, aproximadamente, 8,9 bilhões de toneladas de tortas de oleaginosas no Brasil em 2013 <sup>4</sup> e torna-se necessário encontrar aplicação para esses materiais. Assim, para tornar a cadeia de produção do biodiesel mais competitiva, e diminuir problemas com a disposição desses resíduos no ambiente, a busca por formas de reutilização desses subprodutos torna-se extremamente necessária.

Estudos sobre a utilização de sub-produtos gerados pela cadeia de produção do biodiesel ainda são incipientes e mais pesquisas são necessárias. Alguns destes resíduos têm sido utilizados na produção de aditivos de ração animal <sup>7; 8</sup>, fertilizantes <sup>9</sup>, suplemento nutricional <sup>7</sup>, biocombustíveis sólidos para queima como briquetes <sup>10</sup>, e algumas pesquisas tem sido realizadas aplicando-os para produção de bioetanol <sup>11</sup>, obtenção de hemicelulose <sup>12</sup>, geração de enzimas <sup>13</sup> e de novos materiais adsorventes <sup>14; 15; 16; 17; 18; 19</sup>. Esses materiais adsorventes têm sido empregados, na maioria das vezes, para remoção de contaminantes em sistemas aquosos.

A contaminação de recursos hídricos por metais é um grave problema ambiental que tem sido frequentemente discutido em vários setores da sociedade. Metais tóxicos são



introduzidos continuamente nos ambientes aquáticos por meio de atividades antrópicas e, para minimizar os danos ao meio ambiente, a remoção destes metais tóxicos contidos em efluentes ou em águas naturais é essencial, pois esses contaminantes são perigosos para a vida aquática e para a saúde humana<sup>20; 21; 22</sup>. Como exemplo podemos citar os metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , os quais têm sido transferidos para os seres humanos através da cadeia alimentar e podem causar sérios danos aos rins e aos ossos, além de serem neurotóxicos<sup>20; 21; 22</sup>. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceram que as concentrações máximas permitidas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em água potável são 0,003 e 0,01  $\text{mg L}^{-1}$ , e nos efluentes de 0,26 e 0,43  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente<sup>20; 21; 22</sup>. A legislação brasileira preconiza 0,2 e 0,5  $\text{mg L}^{-1}$  como limites máximos permitidos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em efluentes, respectivamente<sup>23; 24</sup>.

Métodos tradicionais de remoção de metais tóxicos em meio aquoso, tais como precipitação química<sup>19</sup>, troca iônica<sup>19</sup>, oxirredução<sup>19</sup>, osmose reversa<sup>19</sup>, eletrólise<sup>19</sup>, entre outros são, normalmente, eficazes no tratamento de efluentes contendo alta concentração de metais, porém são onerosos e, em alguns casos, podem apresentar baixa eficiência, como na remoção de metais presentes em baixas concentrações nos efluentes<sup>19</sup>.

Diante disso, cada vez mais tem sido dada atenção à remoção de metais tóxicos do meio aquoso utilizando processos alternativos, menos onerosos e mais eficientes que os convencionais. Processos como a adsorção têm sido avaliados para o tratamento de corpos d'água contaminados e de efluentes industriais contendo baixas concentrações de metais<sup>19; 25; 26; 27; 28</sup>. Entre os adsorventes mais amplamente usados destacam-se os carvões ativados, que apresentam grande eficiência na purificação, desodorização, filtração, descoloração e remoção de muitos compostos tais como corantes, metais e compostos orgânicos em tratamentos de efluentes industriais<sup>29</sup>. Os carvões ativados disponíveis comercialmente são considerados onerosos, pois são derivados da carbonização da madeira (carvão vegetal) ou da decomposição da matéria orgânica por milhões de anos (carvão mineral). Devido a isso, várias pesquisas têm sido realizadas para produção de carvões ativados mais acessíveis preparados a partir de resíduos agrícolas<sup>16; 17; 27; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41</sup>, que estão disponíveis abundantemente no local, apresentando baixo custo de aquisição.

Assim, o reaproveitamento de biomassa de rejeitos agrícolas *in natura*<sup>42</sup> modificados quimicamente<sup>43</sup>, ou como carvões ativados<sup>17</sup>, para produção de materiais adsorventes são propostas atrativas, economicamente viáveis, simples e eficientes<sup>19</sup> para o tratamento de efluentes industriais ou sistemas aquosos contaminados com metais tóxicos presentes em baixas concentrações<sup>44</sup>, representando uma alternativa aos métodos convencionais de pré-concentração ou de tratamento. O processo de adsorção de metais

deve ser otimizado, pois é dependente de alguns fatores como pH, tamanho de partícula, capacidade de troca iônica dos adsorventes, além de outras características físico-químicas<sup>25</sup>. Diante disso, a avaliação do aproveitamento de tortas de oleaginosas, geradas na produção do biodiesel, como materiais adsorventes pode representar um importante avanço tecnológico para obtenção de novos materiais. Além disso, eles poderão ser utilizados em processos de tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos e contaminantes emergentes, com uma relação custo/benefício mais vantajosa quando comparada aos métodos convencionais. Esta utilização pode contribuir para a viabilidade econômica e ambiental da cadeia produtiva de biodiesel pela geração de novos mercados e aplicações de seus subprodutos. Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade do aproveitamento de diferentes tortas de oleaginosas geradas na produção do biodiesel (pinhão manso, nabo forrageiro, mamona, tremoço, pequi e girassol), para produção de materiais adsorventes, visando à remoção de íons metálicos em meio aquoso. Vale ressaltar que não há estudos semelhantes na literatura, em que este tipo de material tem sido utilizado na remoção de íons metálicos<sup>14; 15; 17; 35; 38; 45; 46; 47; 48; 49; 50; 51; 52; 53;</sup><sup>54</sup>, o que reforça a importância do estudo realizado. Para isso realizou-se a caracterização físico-química desses subprodutos e avaliou-se a sua capacidade adsorvente em sistemas aquosos contendo  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  como materiais adsorventes *in natura*, quimicamente modificados e ainda como carvão ativado. As espécies metálicas  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  foram selecionados para o estudo em função do seu alto grau de periculosidade à saúde humana, ao meio ambiente, por serem descartados em diversos efluentes industriais e por estarem enquadrados na resolução Conama n° 397/2008, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes no Brasil<sup>23</sup>.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a eficiência de diferentes materiais adsorventes, obtidos a partir de tortas de oleaginosas empregadas na produção do biodiesel, para remoção de metais tóxicos em meio aquoso, visando agregar valor a esses subprodutos.

### 2.2. Objetivos específicos

- \* Realizar a caracterização físico-química das diferentes tortas de oleaginosas utilizadas neste estudo.
- \* Obter materiais com alta capacidade de adsorção empregando modificações químicas nos adsorventes e caracterizá-los.
- \* Preparar e caracterizar um carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos da produção do biodiesel.
- \* Determinar os principais grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes *in natura*, modificados quimicamente e do carvão ativado obtido dos resíduos.
- \* Otimizar o processo de adsorção para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em batelada, empregando planejamentos fatoriais.
- \* Realizar estudos de equilíbrio do processo de adsorção.
- \* Determinar as isotermas de equilíbrio para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .
- \* Avaliar a influência de possíveis interferentes no processo adsorativo.
- \* Determinar o número de ciclos para os materiais que apresentarem capacidade de adsorção mais promissora.
- \* Contribuir em pesquisa de tecnologias limpas na produção e aplicação de materiais adsorventes de menor impacto ambiental.

### 2.3. Estrutura da tese

Após essa introdução, uma revisão da literatura sobre os principais assuntos tratados é apresentada e, em seguida, são descritos os materiais e métodos empregados nos experimentos. A discussão dos resultados obtidos foi dividida em três partes, sendo que a primeira parte está relacionada aos experimentos de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  usando o material *in natura*. A segunda parte refere-se aos estudos adsortivos empregando os materiais modificados e a terceira apresenta os resultados da capacidade adsortiva do carvão ativado obtido a partir da torta de nabo forrageiro. Por fim, são apresentadas as conclusões finais e dadas algumas sugestões para pesquisas futuras. As referências bibliográficas são listadas em seguida e, finalmente, algumas informações complementares foram dispostas em anexos para enriquecimento do texto.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos de ignição por compressão, e os combustíveis fósseis na geração de energia, como em caldeiras ou em processos industriais <sup>55; 56</sup>. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções devendo atender às especificações da Resolução ANP nº 07/2008 <sup>55</sup>. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é denominada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. Porém, desde janeiro de 2010, todo óleo diesel comercializado no Brasil passou a conter 5% v/v de biodiesel, B5, sem necessidade de qualquer modificação nos veículos. Esta regra foi determinada pela Resolução nº 6 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual mínimo obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final <sup>55</sup>. Esse combustível é composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais <sup>57</sup>. É produzido por meio de um processo químico denominado transesterificação, no qual o éster de ácidos graxos presente no óleo ou gordura (vegetal ou animal) reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, formando alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e glicerina. Durante o processo, a glicerina, que corresponde em média a 10 % do produto final, é removida para diminuir a viscosidade do óleo vegetal obtido.

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com capacidade instalada para cerca de 6,3 bilhões de litros e com uma produção anual, em 2011, de 2,6 bilhões de litros <sup>3; 55</sup>.

O Brasil possui diversas oleaginosas potenciais para a produção de biodiesel em larga escala, tais como soja, palma, mamona, babaçu, caroço de algodão, amendoim, girassol, canola e pinhão manso, além de buriti, tremoço branco, milho, resíduos de azeitona, pequi, sementes de gergelim, nabo forrageiro, jojoba e linhaça <sup>57</sup>.

Desde 2005, quando se iniciou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) do Governo Federal, a principal oleaginosa utilizada na produção do biodiesel é a soja, sendo responsável atualmente por 80,09% do total, seguida do algodão (3,08%) e palma (0,25%), além de outras matérias-primas. Vale ressaltar que o uso de gordura bovina é responsável por 14,41% da produção total de biodiesel. Para atender à crescente demanda na adição de biodiesel ao diesel consumido no país, o Brasil precisa produzir biodiesel proveniente de outras culturas e tem incentivado também o uso daquelas não comestíveis como a mamona, pinhão manso, nabo forrageiro, entre outras. A Tabela 1 apresenta algumas características e potencialidades de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel.

Dentre as oleaginosas apresentadas na Tabela 1 além das culturas de palma, canola e girassol que possuem teor de óleo acima da soja e potencial para desenvolvimento<sup>58</sup>, culturas pouco conhecidas, porém ricas em óleo como de pinhão manso (40 %), mamona (50 %), nabo forrageiro (50 %), e pequi (60 %), ou de alta produtividade como de babaçu (15000 kg/ha/ano) e macaúba (28000 kg/ha/ano) surgem como alternativas interessantes para a produção de biodiesel<sup>59</sup>.

**Tabela 1.** Características e potencialidades das matérias primas brasileiras para produção de biodiesel.

<b>Matéria Prima</b>	<b>Teor de óleo (% m/m)</b>	<b>Produtividade (kg/ha/ano)</b>	<b>Produção de óleo (kg/ha/ano)</b>
Milho	5	3200	160
Babaçu	6	15000	900
Algodão	15	1800	270
Soja	18	2200	396
Palma	20	15000	3000
Macaúba	22	28000	5000
Canola	38	1800	684
Amendoim	39	1800	702
Gergelim	39	1000	390
Pinhão Manso	40	8000	3200
Girassol	42	1600	672
Mamona	50	1500	750
Nabo Forrageiro	50	800	400
Pequi	60	8000	4800
Gorduras animais	100	-	-

Fonte: Comitê Executivo da Política Estadual de Biodiesel (MG)/Petrobrás

*Tese de Doutorado de Rita Flávia Laurenti Ribeiro*

### 3.2. Subprodutos da Produção de Biodiesel

Entre os principais subprodutos da produção de biodiesel, pode-se citar a glicerina, lecitina, farelo e a torta das oleaginosas. O farelo é o resíduo sólido obtido após extração do óleo usando solventes e a torta é o resíduo sólido obtido após extração mecânica a frio do óleo das sementes por prensagem. A torta resultante do processamento das oleaginosas representa mais de 50% do resíduo gerado na indústria de grãos. Atualmente, a produção de biodiesel gera toneladas desses subprodutos ao ano e essa geração tem crescido com o aumento da produção de biodiesel para atender a crescente demanda de consumo interno no país e à projeção de maiores percentuais de mistura de biodiesel puro ao óleo diesel. Estima-se que para cada tonelada de biodiesel processado, produzem-se, aproximadamente 3,6 toneladas de torta <sup>4</sup>. Diante disso, podem ser gerados, aproximadamente, 8,9 bilhões de toneladas de tortas de oleaginosas no Brasil em 2013 <sup>4</sup>. Assim, estudos para aproveitamento desses resíduos devem ser realizados para diminuir o impacto ambiental caso fossem descartados diretamente no meio ambiente. Além disso, os subprodutos gerados pela cadeia produtiva do biodiesel devem ser foco de análises detalhadas, pois muitas cadeias produtivas só serão economicamente viáveis quando tais subprodutos agregarem valor ao sistema produtivo <sup>60</sup>. Considerando a possibilidade de agregar valor aos subprodutos de oleaginosas alternativas à soja, é indispensável a diversificação das fontes de matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel. A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima na produção de cosméticos, sabões, tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., favorecendo a competitividade deste produto <sup>60</sup>, mas estudos estão sendo realizados para a sua transformação química em produtos de maior valor agregado, sobretudo para a produção de aditivos para combustíveis, e de intermediários, por exemplo, para a produção de plásticos <sup>61</sup>. A lecitina tem múltiplos aproveitamentos na indústria farmacêutica e alimentícia tanto como emulsificante como lubrificante, além de ser reconhecida como um aditivo alimentar seguro pela Comunidade Européia e como um tensoativo não tóxico pela Food and Drug Administration – FDA <sup>62 60</sup>. Quanto ao farelo e a torta, uma das opções mais viáveis é a sua utilização para a produção de rações, já que existe uma ampla demanda no mercado mundial de rações para esses produtos <sup>4; 63</sup>. Normalmente, a destinação atual das tortas de oleaginosas está restrita à adubação orgânica e como ração animal, produto com certo valor agregado. Entretanto algumas possuem substâncias tóxicas, como a torta de mamona e pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) que impedem o seu uso para a alimentação animal <sup>64</sup>. De forma geral, seu uso

tem se estendido na produção de fertilizantes orgânicos<sup>59; 63; 65; 66; 67; 68; 69; 70; 71</sup>, bioetanol de segunda geração<sup>11</sup>, biogás<sup>72</sup>, carvão vegetal<sup>17</sup>, briquetes<sup>10</sup>, enzimas por fermentação em estado sólido<sup>13</sup>, poli-hidroxicanoatos-PHA<sup>73</sup> e na obtenção de polímeros de hemicelulose<sup>12</sup> e de novos materiais adsorventes<sup>15; 40</sup>.

Ainda assim, considerando a imensa quantidade de subprodutos gerados, mais estudos sobre alternativas para o reaproveitamento destes resíduos são necessários, principalmente, de oleaginosas ainda pouco exploradas ou que têm recebido especial incentivo do governo.

Diante disso, neste trabalho avaliaram-se as tortas de pinhão manso, nabo forrageiro, girassol, pequi, mamona e a torta de tremoço, que vêm sendo estudadas por alguns grupos de pesquisa<sup>74</sup> para a produção de biodiesel.

O pinhão manso (*Jatropha Curcas* L.) é uma das potenciais oleaginosas que vêm sendo cultivada e pesquisada para a produção de biodiesel<sup>1; 8; 75; 76; 77</sup>, pois apresenta produtividade três vezes maior do que a soja para produção de biodiesel (Tabela 1), atinge a idade produtiva em três a quatro anos que se estende por 40 anos e é, economicamente, mais atrativa, pois o óleo de soja é mais caro que o diesel mineral. Pertence à mesma família da mandioca, da seringueira e da mamona e é encontrada no Brasil, desde a região Sul até a região Norte, e em várias partes do mundo, principalmente em alguns países da América, África e Ásia<sup>66</sup>. Entretanto, são necessários estudos para adaptar a cultura de pinhão manso às diversas regiões climáticas do país, tornando-a resistente a pragas e possibilitando uma produção contínua. Atualmente, a torta de pinhão é utilizada como fertilizante de culturas devido ao seu alto teor de nitrogênio e de nutrientes<sup>64; 66</sup>, porém apresenta baixo valor agregado. Além disso, vem sendo pesquisada para a produção de etanol de segunda geração<sup>11; 38; 66</sup>, produção de materiais adsorventes de íons metálicos e corantes<sup>15; 38; 39</sup>, como substrato para obtenção de enzimas<sup>13</sup>, entre outras. Além disso, o alto teor de proteínas potencializa o seu uso como ração animal, porém necessita de estudos de destoxificação, pois apresenta duas substâncias tóxicas a curcina e o éster de forbol<sup>71</sup>.

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma planta da família das Crucíferas, muito utilizada para adubação verde no inverno, rotação de culturas, alimentação animal<sup>7; 78</sup>, e para a produção de mel (flores). A torta resultante da prensagem do nabo pode ser usada na alimentação animal, pois é fonte de calorias e possui cerca de 40% de proteína bruta. É pesquisada como uma oleaginosa atrativa para produzir biodiesel<sup>1; 2; 8; 9; 79; 80</sup>, porque não apresenta competitividade com a indústria de alimentos, e suas sementes têm



elevado teor e qualidade de óleo (40-45%) além de um alto teor de proteína (40%). Em comparação ao óleo de soja, o óleo de nabo forrageiro possui rendimento semelhante em torno de 400 kg/ha. Apresenta algumas vantagens como curto período para colheita (150 a 200 dias), baixo custo de produção e fácil extração de óleo através de prensagem a frio das sementes, sendo relatado até 77% de rendimento na extração de óleo <sup>1; 4; 59; 81</sup>. Como apresenta capacidade de reciclar nutrientes, essa oleaginosa também é usada para adubação verde durante o intervalo entre as colheitas de outras culturas. O cultivo ocorre principalmente no Centro-Oeste, Sul e Sudeste do Brasil <sup>82</sup> e é historicamente utilizada para produzir óleo vegetal na Ásia <sup>83</sup>. Seu óleo é utilizado em algumas usinas de biodiesel do país: Sominas, Bionorte, Renobrás/Biobrás, Projebio e Rio Biodiesel. Na área experimental da Fundação Chapadão, a produtividade média de nabo forrageiro chegou a 500 kg/ha.. Sua torta vem sendo explorada também na produção de etanol de segunda geração <sup>84</sup>.

Outra oleaginosa utilizada para a produção do biodiesel é o girassol (*Helianthus annuus L.*) <sup>1; 79; 80; 81; 84</sup>. O cultivo do girassol apresenta, sob o ponto de vista agrônomo, características favoráveis tais como: curto ciclo de vida, qualidade elevada e bom rendimento em óleo (45-55%) <sup>71; 85</sup>. Destaca-se como uma das oleaginosas mais ricas em óleo, com uma produtividade de 14 milhões de toneladas de óleo na safra de 2011/2012 segundo informações da Companhia Nacional do Abastecimento – Conab coletadas do relatório da oferta e demanda mundial de óleo de girassol realizado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos - USDA em abril de 2012 <sup>86</sup>. No Brasil, segundo dados da Conab, a quantidade de grãos de girassol produzida, entre 1998 e 2012, cresceu passando de 16 mil para 113 mil toneladas <sup>86</sup>. Seus principais produtos são a ração animal (produzida a partir da torta) e o óleo produzido de suas sementes, que além de ser amplamente utilizado na alimentação humana, pode dar origem ao biodiesel <sup>71</sup>. Atualmente, a área cultivada de girassol no Brasil ainda é pequena, com cerca de 75 mil hectares sendo que o Estado do Mato Grosso se destaca como o maior produtor brasileiro, respondendo por mais de 65% de toda a área e produção do País. Em seguida, vem o Estado de Goiás com 12 mil hectares, significando 16,7% da área nacional semeada com girassol. Na extração de óleo das sementes de girassol por prensagem a frio, obtém-se em média 30% de óleo em relação ao peso total dos grãos, tendo como restante a torta <sup>87</sup>. A torta de girassol possui elevados teores de proteína e pode ser utilizada na alimentação de ruminantes, substituindo fontes de alimentos tradicionais como o farelo de soja <sup>63; 71</sup>. Sua torta também tem sido pesquisada na produção de etanol de segunda geração <sup>11; 84</sup>, biogaseificação <sup>88</sup>, na produção de materiais adsorventes <sup>37; 89; 90</sup> e na identificação e quantificação de compostos fenólicos para produção de materiais antioxidantes <sup>91</sup>.

A mamona (*Ricinus communis* L.) destaca-se por se desenvolver em regiões semi-áridas abrangendo áreas como as do Nordeste brasileiro. Pode ser plantada com outras culturas como feijão, mandioca e milho, em sistema de rodízio. Possui alto teor de óleo, em torno de 50% (Tabela 1) e suas sementes representam uma alternativa potencial para a produção de biodiesel<sup>1; 11; 68; 80; 81</sup>. Cerca de 90% do seu óleo é constituído principalmente por ácido ricinoléico. O ácido ricinoléico pertence ao grupo dos hidroxiácidos e se caracteriza por alta massa molecular (298 g mol<sup>-1</sup>) e baixo ponto de fusão (-5 °C). O grupo hidroxila confere ao óleo de mamona a propriedade exclusiva de solubilidade em álcool<sup>71</sup>. A alta viscosidade do óleo de mamona, devido à alta concentração do ácido ricinoléico, torna-o inadequado para uso como biodiesel puro, pois não atende aos limites da Agência Nacional do Petróleo para o óleo diesel mineral<sup>71</sup>. Entretanto, uma proporção de até 40% desse biodiesel pode ser adicionada ao diesel de petróleo, mantendo-o dentro da especificação para o óleo diesel mineral determinado pela portaria 310/01<sup>92</sup>. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mamona, sendo que 242,8 mil hectares de bagas foram produzidas na safra 2011<sup>93</sup>. Sua produção localiza-se principalmente na região Nordeste, principalmente na Bahia, que é responsável por 90% da produção nacional<sup>93</sup>. Como subprodutos da extração do óleo de mamona, destacam-se a casca e a torta que geralmente são aproveitados como fertilizantes orgânicos<sup>64</sup>. Além disso, a torta de mamona pode ser usada para a produção de aminoácidos, plásticos biodegradáveis, colas, inseticidas e outros produtos, além de ser empregada, sem ser destoxicada, no controle de nematóides no solo em diversas culturas<sup>70; 94</sup>, e na produção de bioetanol de segunda geração<sup>69</sup>. Para cada tonelada de semente de mamona são gerados 530 kg de torta<sup>94</sup>. Entretanto, a mamona contém ricina, uma proteína de elevada toxicidade, encontrada exclusivamente nas sementes dessa oleaginosa e é a principal responsável pela toxicidade da torta de mamona, que inviabiliza sua utilização para produção de ração animal<sup>70</sup>.

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.; *Caryocaraceae*) é uma espécie natural do cerrado que vem se destacando pelo alto valor econômico-social agregado, mas ainda muito pouco estudada quanto às exigências nutricionais. Comumente usado na culinária do norte de Minas Gerais, o fruto do pequizeiro tem sido pesquisado como matéria-prima alternativa para a indústria do biodiesel, pois devido ao seu alto teor de óleo está entre as plantas nativas mais promissoras, apresentando produtividade entre 1000 a 2000 kg/ha de óleo por hectare<sup>95; 96</sup>. Seu óleo destaca-se pelo alto teor de ácidos graxos saturados conferindo estabilidade à oxidação, o que não ocorre com os óleos provenientes da soja e do girassol<sup>97</sup>. Além disso, seu caroço contém aproximadamente 50% (m/m) de óleo, indicando que há grande quantidade de óleo vegetal nesta parte do fruto que, atualmente, corresponde a um resíduo do consumo de pequi. Essas características indicam o pequi como uma oleaginosa

alternativa potencial para produção de biodiesel<sup>1; 97; 98</sup>. Seu óleo é rico em vitaminas A, B e C, com altas concentrações de ácido oléico, palmítico e linolêico, características de interesse também para as indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos<sup>97; 99; 100</sup>. Atua como espécie recuperadora de ambientes degradados no cerrado<sup>98</sup>, e apesar de ocupar principalmente o cerrado, também está presente nas zonas de transição do Cerrado - Floresta Amazônica com ocorrência natural em outros estados brasileiros. Pode ser encontrado em toda a região do Centro-Oeste, sendo símbolo da cultura do estado de Goiás, e também nos estados de Minas Gerais, Rondônia, Pará, Tocantins, Maranhão, Piauí, Bahia, Ceará e nos cerrados de São Paulo e Paraná<sup>98</sup>. Existe muita variabilidade para o pequi quanto a produtividade e rendimento do óleo. Estudos têm sido desenvolvidos para determinar a composição química do pequi e de seus subprodutos para se obter informações mais detalhadas e confiáveis dessa espécie, antes de promover seu cultivo em maior escala<sup>98</sup>. Apesar de ainda ser produzido em pequena escala<sup>96</sup>, essa nova possibilidade propicia a busca por aplicações para os resíduos derivados da extração do óleo do pequi (torta ou farelo). Outros estudos têm sido realizados para utilização da torta do pequi para produção de bioetanol<sup>101</sup>

O tremoço (*Lupinus albus* L.) pertence à família *Leguminosae*. Existem mais de 200 espécies de *Lupinus* e as mais comuns são provenientes da Bacia do Mediterrâneo e da América do Sul. Na América do Sul são cultivados principalmente os *Lupinus mutabilis* (tremoço pérola) e na Bacia do Mediterrâneo o *Lupinus albus* L. (tremoço branco), o *Lupinus angustifolius* L. (tremoço azul) e o *Lupinus luteus* L. (tremoço amarelo)<sup>102</sup>. Devido ao seu alto teor protéico (25 a 40% de proteína bruta) e de alcalóides, sua utilização tem aumentado para fins farmacêuticos, e como adubo orgânico e praguicida de plantas<sup>102</sup>. As sementes de tremoço apresentam aproximadamente 10% de óleo, contendo 13,5% de ácidos graxos saturados e 31,1% de insaturados, sendo o ácido oléico seu principal ácido graxo<sup>77; 102</sup>. O plantio de tremoço é economicamente viável, pois é capaz de crescer em diferentes tipos de solos e climas, com uma produtividade média de 2400 kg/ha. Diante dessas características, atualmente as sementes do tremoço vêm sendo estudadas como fontes alternativas para a produção de biodiesel<sup>103; 104; 105</sup>. Com a possibilidade de uso do óleo do tremoço para a produção deste combustível, tende-se a aumentar a área destinada ao seu plantio e sua torta tem sido estudada para ser reaproveitada de diferentes formas como, por exemplo, para a nutrição animal<sup>64; 106</sup>, adubação orgânica de culturas agrícolas<sup>64</sup>, produção de bioetanol<sup>84</sup>, entre outras<sup>105</sup>,

Diante desta grande variabilidade de matérias primas potenciais para a produção de biodiesel, fica evidente que a caracterização físico-química desses subprodutos é importante na busca por alternativas para seu aproveitamento, agregando valor à torta e à

cultura da oleaginosa. No caso das tortas, verifica-se que ainda existem poucos estudos que explorem seu potencial para produção de materiais adsorventes visando a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais e de ambientes aquáticos contaminados.

### **3.3. Contaminação de recursos hídricos por metais**

A poluição por metais tóxicos representa um grave problema ambiental e tem sido objeto de discussão por vários órgãos ambientais. Além de tóxicos, os metais não são biodegradáveis e não são destruídos e quando presentes na água acima de certas concentrações podem causar danos ao ciclo biológico normal <sup>107</sup>. O crescimento das atividades antrópicas, principalmente nos setores agropecuários e industriais tem contribuído para o aumento da concentração de metais tóxicos nos recursos hídricos. Alguns desses metais podem ser acumulados através da cadeia trófica e, mesmo quando em baixas concentrações nos efluentes, podem produzir alterações, cujas consequências vão se manifestar direta ou indiretamente sobre a saúde humana <sup>108</sup>.

A maior parte das regulamentações ambientais tem estabelecido limites para a concentração de metais tóxicos em águas e para o descarte de efluentes contaminados em mananciais. Em 2011, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) apresentou a Resolução nº 430 que altera e complementa as condições e padrões de lançamento de efluentes da Resolução nº. 357/2005 <sup>24</sup>. A Resolução nº 357 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. As atuais resoluções são mais restritivas que a anterior, para vários parâmetros químicos, evidenciando uma maior preocupação com os níveis de contaminantes encontrados no ambiente <sup>23; 24; 109</sup>. Os limites máximos estabelecidos pela Resolução nº 430 para alguns metais são apresentados na Tabela 2.

Os limites estabelecidos estão relacionados com a toxicidade de cada metal. Para atender a tais critérios de descarte de efluentes, são necessários processos de tratamento eficientes e que sejam capazes de remover os contaminantes inorgânicos <sup>110</sup>. Outro parâmetro importante para descarte de efluentes industriais nos corpos de água é o pH que deve estar entre 5 e 9 conforme preconiza a legislação .

**Tabela 2.** Padrões de lançamento de efluentes para alguns íons metálicos

Parâmetro	Valor máximo permitido (mg/L)
Cd	0,2
Cr(III)	1,0
Cr(VI)	0,1
Cu	1,0
Hg	0,01
Mn	1,0
Ni	2,0
Pb	0,5
Sn	4,0

Fonte: Resolução CONAMA nº 430/2011 <sup>24</sup>.

### 3.4. Tratamento de efluentes contaminados com metais

Os mananciais contaminados por pequenas quantidades de metais tóxicos representam um sério problema para os serviços de abastecimento e tratamento de água. Para minimizar esses problemas, é imprescindível que se faça um tratamento adequado dos efluentes antes que estes sejam lançados nos mananciais de água.

Atualmente, empregam-se vários processos químicos para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos como precipitação química, oxidação ou redução química, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa, extração por solvente <sup>25; 111</sup>. Entretanto, esses processos são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica e/econômica, particularmente quando os íons metálicos estão presentes em concentrações relativamente baixas ( $1 - 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), além de formarem lodo tóxico, que é de difícil eliminação <sup>25</sup>. Por exemplo, métodos de precipitação nem sempre asseguram concentração final dos íons metálicos do efluente abaixo dos limites máximos estabelecidos pelas legislações específicas. Além disso, em algumas situações, eles podem gerar resíduos difíceis de serem tratados. Por outro lado, as resinas poliméricas de troca iônica ou quelantes apresentam grande eficiência, porém são onerosas <sup>112</sup>.

Assim, para efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos, o método de adsorção destaca-se como um processo alternativo promissor às técnicas convencionais, devido à simplicidade e eficiência com que pode ser aplicado para o tratamento de efluentes ou águas naturais contendo metais tóxicos. As principais vantagens do método adsorptivo são a efetividade em reduzir a concentração de metais tóxicos em níveis muito baixos, e os adsorventes usados, geralmente, estão disponíveis em grande quantidade, são facilmente regeneráveis e de baixo custo, além de apresentar potencial para recuperação dos metais <sup>19</sup>.

A adsorção de metais é dependente do pH, tamanho de partícula e capacidade de troca de cátions dos adsorventes, além de outras características físico-químicas <sup>25</sup>.

A adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr (VI)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , dentre outros, tem sido objeto de vários estudos para removê-los do meio aquoso <sup>19; 26; 113; 114</sup> e atender aos limites preconizados pelos órgãos ambientais. Nesse sentido diferentes tipos de biomassa têm sido estudados como potenciais adsorventes, tais como algas marinhas <sup>115</sup> fungos <sup>116</sup>, leveduras <sup>117</sup>, bactérias <sup>118</sup>, microalgas <sup>119</sup>, folhas de chá <sup>120</sup>, folhas de *Ficus religiosa* <sup>121</sup>, quitosana <sup>122</sup>, além dos agrosíduos <sup>19</sup> e carvões ativados <sup>38</sup>. Esses adsorventes têm apresentado boa capacidade de remoção para íons metálicos em meio aquoso, apresentando vantagem sobre resinas comerciais, por serem mais viáveis economicamente.

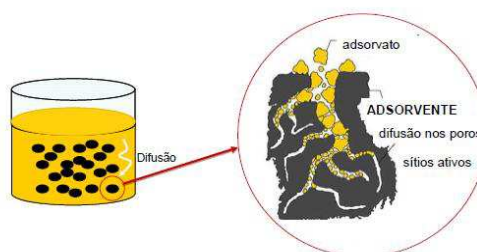
Ao longo dos últimos anos, uma variedade de carvões ativados têm sido utilizados como adsorventes no tratamento de água <sup>16; 37; 123; 124</sup>. Como a obtenção de carvão ativado é uma etapa que requer tempo e é relativamente onerosa, grande interesse tem sido despertado na pesquisa de produtos adsorventes de baixo custo. A maior parte dos trabalhos descritos na literatura, atualmente, utiliza o carvão ativado obtido a partir de materiais agrícolas para estudos de adsorção de metais <sup>17; 125</sup>. Vários agrosíduos com elevado teor de carbono têm sido selecionados para produção de carvões, como casca de arroz <sup>43</sup>, palha de trigo e cascas de amendoim <sup>41</sup>, cascas de coco <sup>32; 126; 127</sup>, cascas de café <sup>51</sup>, bagaço de cana e sabugo de milho <sup>15</sup>, incluindo alguns resíduos da produção de biodiesel como torta de grãos de café defeituosos <sup>17</sup> e torta de pinhão manso <sup>15; 48</sup>. Paralelamente, atenção particular tem sido dada ao uso de rejeitos agrícolas para produção de materiais adsorventes naturais, de baixo custo, capazes de remover e recuperar metais tóxicos de efluentes industriais <sup>19</sup>. Diante disso, nos últimos anos, diversos subprodutos agrícolas, que são gerados em grandes quantidades e apresentam baixo ou nenhum custo, têm sido estudados como adsorventes potenciais para a remoção de diferentes íons metálicos de soluções aquosas, como pode ser verificado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Subprodutos agrícolas estudados como adsorventes de íons metálicos

<b>Agroresíduo</b>	<b>Metal</b>	<b>Referência</b>
Bagaço de cana	Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	128; 129; 130; 131
Caroço de azeitonas	Pb <sup>2+</sup> , Cr (VI), Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	28; 54
Casca de algodão	Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	132
Casca de amêndoa	Ni <sup>2+</sup>	36
Casca de amendoim	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	41; 42; 133
Casca de café	Cu <sup>2+</sup> , Cr (VI), Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	51
Casca de côco	Cd <sup>2+</sup> , Cr (VI)	32; 126; 127
Casca de noz	Cu <sup>2+</sup>	134
Casca de soja	Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	135
Casca de trigo	Cr <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	136; 137
Casca, palha e cinzas de arroz	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	27; 43; 138; 139; 140
Casca de frutas cítricas (laranjas, limões, maçãs, uvas)	Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	125; 141; 142; 143; 144
Caule de girassol	Cr <sup>3+</sup> , Cr (VI)	37; 89; 90; 145
Caule de videira	Cr (VI)	28; 54
Gramma de jardim	Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	44; 146; 147
Miolo de bananeira	Íons Urânio	148
Palha de aveia ( <i>A. sativa</i> )	Cr <sup>3+</sup>	149
Sabugo de milho	Cr (VI), Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	15; 48; 150; 151
Sementes de moringa	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	18; 45; 46; 152
Serragem de madeira	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	153; 154; 155
Torta de moringa ( <i>Moringa oleifera</i> )	Cu <sup>2+</sup>	45
Torta de mostarda ( <i>Brassica cumpestris</i> )	Cu <sup>2+</sup>	14; 45
Torta de pinhão manso ( <i>Jatropha Curcas</i> L.)	Cr (VI), Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	15; 47; 48
Torta de soja ( <i>Glycine max</i> )	Cu <sup>2+</sup>	45

### 3.5. Adsorção de metais

No processo adsorptivo sólido-líquido pode ocorrer transferência de um ou mais íons metálicos (adsorvatos) da fase fluida para a superfície da fase sólida (adsorvente), devido à existência de forças atrativas na superfície do adsorvente <sup>156</sup>. Na superfície do adsorvente, o adsorvato difunde-se pelos poros até alcançar os sítios ativos onde é adsorvido. O suposto mecanismo de adsorção é apresentado na Figura 1.



**Figura 1.** Esquema do processo adsorptivo sólido-líquido. Fonte: <sup>33</sup>.

A capacidade de um adsorvente representa a quantidade de um adsorvato que pode ser retido em sua superfície, sendo uma de suas características mais importantes. Vale ressaltar que a capacidade de um adsorvente está intimamente ligada à sua textura (volume de poro, distribuição de tamanho de poros e área superficial específica) e das interações com o adsorvato. Os mecanismos adsorptivos ocorrem geralmente por interações físico-químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Essas interações podem ocorrer isolada ou simultaneamente por forças físicas (eletrostáticas) ou por interações químicas (troca iônica, quelação ou complexação, microprecipitação) com íons metálicos <sup>25</sup>.

A adsorção física (fisissorção) pode ser definida como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das espécies na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e as interações eletrostáticas, como as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. Entretanto, na adsorção química (quimissorção) há a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, formando um composto químico de superfície ou complexo de adsorção <sup>156</sup>.



Na interação por troca iônica, a interação entre o grupo funcional do adsorvente e o íon metálico libera prótons para a solução de acordo com a carga do íon metálico. Essa interação ocorre em função de características dos íons a) carga; b) tamanho (solvatação); c) interações com a fase aquosa <sup>157</sup>. Jimenez *et al.* (2004) observaram a diferença de comportamento no processo de troca iônica com diferentes metais em função do tamanho e da carga dos cations e da estrutura do adsorvente (zeólita). A ordem de adsorção encontrada foi:  $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$ , que é diferente da esperada considerando apenas o raio iônico das espécies hidratadas ( $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$ ). A maior adsorção de  $Cr^{3+}$  foi relacionada à maior força Coulômbica de sua interação com a zeólita, sendo o único cátion trivalente estudado. Entretanto, os autores consideraram que a energia de hidratação do  $Ni^{2+}$  foi a causa de sua reduzida retenção, pois embora o seu tamanho fosse menor, o que favorece o processo de troca iônica, a elevada energia de hidratação dificultou a remoção das suas águas de hidratação.

A dessorção dos íons retidos pelo adsorvente é um processo inverso à adsorção. Nos processos em que adsorvato se encontra em fase líquida, a dessorção pode ser promovida com o uso de uma solução extratora apropriada, de pH e força iônica adequados para recuperar o adsorvato retido.

Em relação à adsorção de íons metálicos por resíduos agrícolas acredita-se que as interações físico-químicas estão diretamente relacionadas aos grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente, sendo, principalmente, interações eletrostáticas, troca iônica e quelação ou complexação de íons <sup>25; 26</sup>. Esses grupos estão presentes, principalmente, nas macromoléculas da parede celular vegetal, como celulose, hemicelulose, lignina, pectina e algumas proteínas vegetais. Os principais grupos funcionais existentes são álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, tióis, entre outros, os quais tendem a doar elétrons para o cátion metálico, estabelecendo dessa forma uma ligação entre o adsorvente e o íon metálico. Assim, para avaliar a aplicabilidade de um adsorvente deve-se verificar a sua capacidade de adsorção. A capacidade de adsorção de um adsorvente ( $q_e$ ) representa a quantidade de massa de adsorvato (mg) retida em 1 g de adsorvente e pode ser definida pela Equação 1:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que  $C_0$  e  $C_e$  representam as concentrações dos íons metálicos presentes no início e quando o ensaio de adsorção atinge o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução ( $L$ ) e  $m$  é a concentração de adsorvente ( $g$ ).

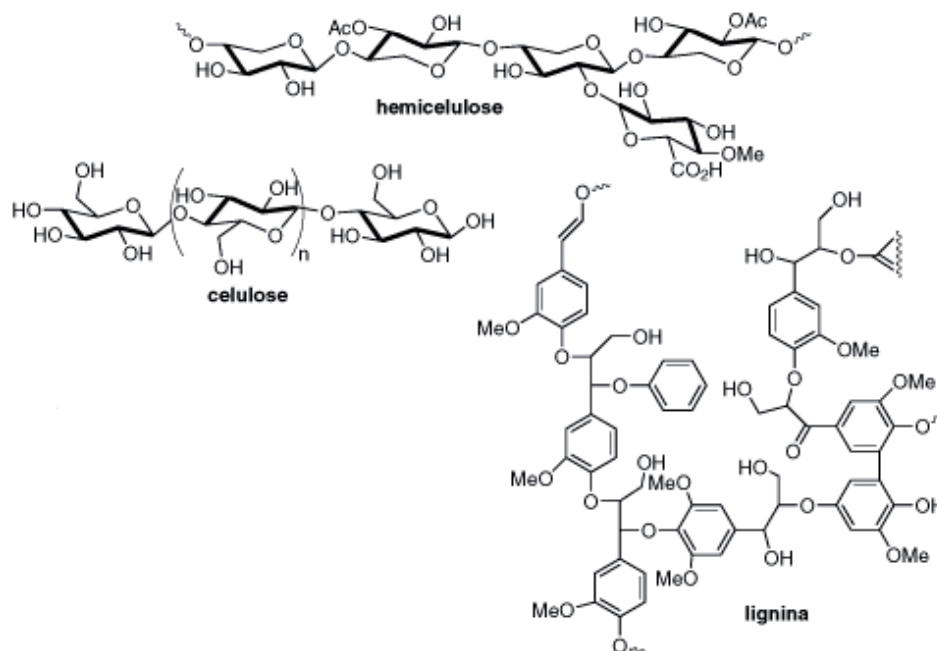
Além dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, no processo adsorptivo existem outros fatores que exercem grande influência na capacidade de um adsorvente na remoção de metais tais como: concentração inicial do íon metálico em solução, pH do meio, concentração de adsorvente, tempo de agitação, tamanho de partícula, entre outros. Dentre eles pretende-se destacar o pH do meio e os grupos funcionais de superfície, pois a quantidade de grupos funcionais carregados negativamente determina o potencial da espécie adsorvente para a adsorção de metais <sup>26</sup>. Dentre esses fatores, a capacidade adsorptiva está relacionada a:

- ✓ Concentração inicial do adsorvato em solução: a diferença de concentração entre o adsorvato (íon metálico) em solução e a presente na superfície do adsorvente gera uma força motriz que impulsiona a difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente até os sítios de adsorção.
- ✓ Tempo de agitação: a adsorção é máxima quando o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente é suficiente para se atingir o equilíbrio, ou seja, a concentração do adsorvato em solução torna-se constante.
- ✓ Concentração de adsorvente: influencia na quantidade de sítios funcionais presentes na superfície.
- ✓ Tamanho de partícula: menores tamanhos de partículas oferecem maior superfície de contato entre adsorvente e adsorvato, o que pode propiciar uma maior adsorção para certos tipos de materiais.

### 3.5.1. Grupos funcionais

A parede celular dos adsorventes lignocelulósicos é constituída, principalmente, de celulose, hemicelulose e lignina, além de proteínas e polissacarídeos, os quais podem conter vários grupos funcionais como alcoóis, carboxílicos, fenóis, e nas proteínas tióis e

aminas <sup>19</sup> que podem se ligar a íons metálicos. Na Figura 2 pode ser observada a estrutura química dos principais constituintes lignocelulósicos.



**Figura 2.** Estrutura da celulose, hemicelulose e da lignina. Fonte: <sup>158</sup>

A celulose é um biopolímero de glicose que possui ligações cruzadas de pontes de hidrogênio e possui três grupos hidroxilas reativos (Figura 2). Estes grupos funcionais têm a capacidade de adsorver íons metálicos em solução pela doação de um par de elétrons <sup>19</sup>. A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa associada à celulose na parede celular que confere rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. Seu teor varia de 4 a 12% da matéria seca (MS) na maioria dos vegetais superiores, podendo chegar a 20% nas forragens mais ricas em fibra <sup>159</sup>. A lignina possui vários grupos funcionais polares tais como alcoóis, aldeídos, cetonas, carboxílicos, fenólicos, entre outros (Figura 2). Como estes grupos também têm a capacidade de adsorver íons metálicos pela doação de um par de elétrons formando complexos em solução <sup>19</sup>, a lignina também tem sido estudada como material adsorativo de metais <sup>27</sup>.

As hemiceluloses são polissacarídeos que formam a parede celular dos vegetais associados à celulose, pectina e glicoproteínas. Referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados e possuem

baixo peso molecular. As hemiceluloses encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose conferindo elasticidade à estrutura da parede celular (Figura 2).

Desta forma, espera-se que os resíduos lignocelulósicos que apresentem maior teor de lignina e celulose, possuam maior potencial para a produção de materiais adsorventes. Nos últimos anos vários estudos na literatura foram realizados e apontam diferentes derivados lignocelulósicos como bons adsorventes de metais (Tabela 3) e corantes<sup>27; 43; 52; 53; 160; 161; 162</sup>, aniônicos ou catiônicos.

A maioria dos grupos funcionais presentes nos derivados lignocelulósicos podem se dissociar em pH's diferentes e interagir com os cátions metálicos presentes em solução, uma vez que na forma dissociada estes grupos apresentam carga negativa. Em contrapartida, os grupos amino (-NH<sub>2</sub>) das proteínas apresentam cargas positivas quando protonados e desta forma podem interagir com diferentes ânions, inclusive de metais como o cromo, arsênio, molibdênio, selênio e vanádio, que formam espécies aniônicas em solução.

Além disso, estes grupos funcionais podem se comportar como ácidos ou bases de Brønsted-Lowry<sup>163</sup>. Em materiais orgânicos, as carboxilas e o grupo amínico são os principais grupos funcionais que doam ou recebem prótons em solução aquosa. Em seguida, os fenóis e as sulfidrilas, que também se comportam como ácidos ou bases de Brønsted-Lowry. Álcoois, aldeídos, cetonas ou ésteres não liberam prótons em solução aquosa, e as hidroxilas de fenóis ou de outros aromáticos podem perder um próton<sup>163</sup> para o meio.

### 3.5.2. Influência do pH

A adsorção efetiva ocorre nos valores de pH nos quais os principais grupos funcionais presentes na superfície celular do adsorvente estão desprotonados. Nos estudos de adsorção tem-se comumente observado que em pH mais baixos ocorre competição dos íons metálicos com os íons H<sup>+</sup> pelos sítios de adsorção. Por outro lado, em determinados valores de pH ocorre a hidrólise dos metais e a solubilidade dos mesmos é diminuída ocorrendo precipitação de hidróxidos metálicos, principalmente<sup>164</sup>. Em meio alcalino, a

precipitação do metal pode ocorrer também na forma de carbonato dependendo da presença de carbonato livre ou inorgânico em solução <sup>163</sup>.

Além disso, em efluentes industriais e águas naturais contendo concentrações de íons metálicos superiores a  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, e em meio básico pode ocorrer a formação de vários complexos metálicos com hidroxilas ou outras espécies em solução. Os principais ligantes, presentes tanto em águas naturais como em efluentes industriais, são Cl<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S e OH<sup>-</sup>, sendo que NH<sub>3</sub>, F<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e ligantes orgânicos podem influenciar também na complexação de metais <sup>165</sup>. Os metais em soluções aquosas quando estão presentes como íons livres, são mais facilmente adsorvidos do que quando estão sob a forma de complexos.

Diante disso, para os estudos de adsorção torna-se fundamental o conhecimento das interações do metal em função do pH, pois os metais em solução aquosa nem sempre estão presentes como íons livres. Além disso, deve-se considerar também o grau de dissociação das espécies químicas Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> no equilíbrio.

A concentração de uma espécie química no equilíbrio é determinada pelo seu grau de dissociação em função da concentração analítica desta espécie. O grau de dissociação depende da constante de equilíbrio, do pH e dos pKa's do sistema estudado. Se o pH do meio é conhecido, é possível determinar os graus de dissociação das espécies no meio <sup>163</sup>. Assim, a determinação dos tipos de grupos funcionais e de sua quantidade é fundamental para avaliar a capacidade de um adsorvente remover íons metálicos do meio aquoso, pois um adsorvente potencial deve possuir um grande número de grupos funcionais disponíveis para interação com a espécie de interesse. Esses grupos funcionais podem existir naturalmente nos materiais adsorventes ou podem ser introduzidos com o objetivo de aumentar sua capacidade adsorviva, ou seja, os adsorventes podem ser funcionalizados empregando-se diferentes tipos de modificação química.

### **3.5.2.1. pH no ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)**

O pH<sub>pcz</sub> pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o material adsorvente no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula. O pcz é o parâmetro mais

importante para a descrição das propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces reversíveis. Com ele é possível determinar o potencial da dupla camada elétrica e com o potencial é possível determinar a distribuição de cargas elétricas de materiais sólidos. Em relação aos materiais adsorventes de íons metálicos catiônicos em meio aquoso, pode-se determinar o pH da fase líquida no ponto de carga zero, no qual a carga elétrica líquida da superfície do material é igual a zero. Assim, pode-se afirmar que o  $pH_{pcz}$  é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa. Quando  $pH > pH_{pcz}$  a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, adsorção de espécies aniônicas será favorecida quando  $pH < pH_{pcz}$  <sup>166</sup>. A importância desta variável na adsorção salienta que as cargas do adsorvato e do adsorvente em solução devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática.

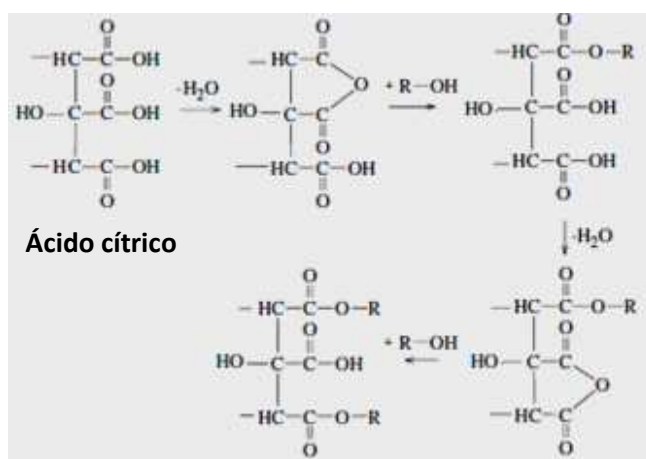
### 3.5.3. Modificação Química

O tratamento químico de adsorventes vem sendo estudado há décadas para melhorar a capacidade adsorptiva de materiais. Em 1934, carvões tratados com ácido sulfúrico originaram trocadores catiônicos mais estáveis em meios ácidos e alcalinos, capazes de realizarem trocas com íons hidrônios. Estes carvões tratados quimicamente foram usados para desmineralizar a água <sup>157</sup>.

Em geral, adsorventes lignocelulósicos podem ser modificados por vários métodos para aumentar sua capacidade de adsorção, pela inclusão ou modificação de grupos funcionais, sendo os grupos carboxílicos e os fenólicos, os principais <sup>19</sup>. Vários tipos de modificação química vêm sendo estudados há décadas <sup>147; 167; 168; 169; 170</sup> e vários pesquisadores elaboraram novos procedimentos de modificação. Os principais tipos incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxílicos e fosfatos, metilação de grupos amina, e hidrólise de grupos carboxilatos <sup>19</sup>. Okieimen *et al.* (1991) observaram aumento da capacidade adsorptiva de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  quando cascas de amendoim foram tratadas com o agente quelante, EDTA <sup>170</sup>. Kumar *et al.* (2006) usaram epicloridrina, hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio para modificar quimicamente cascas de soja e verificaram que o

material tratado com bicarbonato de sódio apresentou a maior capacidade de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  <sup>43</sup>. Collins *et al.* (2006) verificaram que o tratamento químico da celulose por sulfonação é um procedimento simples para aumentar a capacidade de troca iônica desse adsorvente <sup>157</sup>. Recentemente Lu *et al.* (2009) trataram fibras de grama de jardim com diferentes reagentes químicos ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$ , ácido fosfórico e ácido cítrico) e observaram que as fibras modificadas com ácido cítrico apresentaram maior capacidade adsorviva de  $\text{Pb}^{2+}$  <sup>44</sup>.

A maioria dos subprodutos da agricultura é rica em celulose, cujos grupos hidroxilas são facilmente oxidáveis a grupos carboxílicos usando agentes oxidantes. Os adsorventes lignocelulósicos quando tratados com ácido cítrico <sup>44; 133; 135; 147; 155; 160; 167; 171; 172; 173; 174; 175; 176; 177; 178; 179</sup> adquirem um maior número de grupos funcionais, principalmente de ésteres orgânicos (alifáticos e aromáticos) e ácidos carboxílicos, decorrente da reação do ácido cítrico com as hidroxilas presentes na celulose. O produto da desidratação dos ácidos carboxílicos são os anidridos orgânicos <sup>180</sup>. Quando são formados anidridos orgânicos acíclicos, esses podem reagir com álcoois formando ésteres e o ácido correspondente (Figura 3).



**Figura 3.** Mecanismo da esterificação da celulose pela formação de ésteres e anidridos usando ácidos carboxílicos na presença de catalisadores ácidos (ácido cítrico). R: celulose.

Conforme estudos na literatura a modificação do resíduo lignocelulósico pela hidrólise com ácido cítrico pode ser realizada sob aquecimento brando do material em solução aquosa do ácido, seguida de lavagem com água destilada para remover o excesso do ácido, filtração e secagem do material. O material tratado com ácido cítrico requer uma primeira etapa de secagem antes que a modificação seja concluída. A primeira etapa de

secagem deve ser branda (em estufa a 55°C por 24 h) e a segunda, a 120°C por 1,5-7 h<sup>44; 135</sup>. A lavagem do material modificado retira o ácido cítrico residual e promove hidrólise dos anidridos formados em novos ácidos carboxílicos, pois a hidrólise ácida é um processo reversível<sup>135; 180</sup> (Equação 2). Assim, o tratamento de adsorventes naturais com ácido cítrico leva à formação de ácidos carboxílicos e anidridos.



Em contrapartida, adsorventes com alto teor de lignina não respondem bem à adição de grupos carboxílicos através de modificações químicas com ácido cítrico. Wartelle e Marshall (2000) observaram que biomassas contendo altos teores de lignina apresentam baixo conteúdo de cargas negativas e menor capacidade de adsorção de íons cobre de soluções aquosas<sup>168</sup>. Vale ressaltar que o ácido cítrico apresenta algumas vantagens em relação a outros reagentes químicos: além de ser um ácido fraco, é um ácido policarboxílico, não é tóxico, apresenta baixíssimo custo, é usado para modificar a superfície da celulose pela formação de ésteres e anidridos e é considerado um reagente químico verde<sup>178; 181</sup>.

Outra modificação descrita com freqüência na literatura é a hidrólise básica, ou saponificação, e é irreversível. O meio básico produz a saponificação dos ésteres orgânicos da superfície originando carboxilato e álcool (Equação 3). A adição posterior de ácido cítrico leva a formação de novos ésteres, e conseqüentemente de novos ácidos carboxílicos e anidridos<sup>180</sup> (Equação 4).



Wartelle e Marshall (2000) aplicaram tratamento alcalino com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> seguido de ácido cítrico 0,6 molL<sup>-1</sup> a cascas de soja e verificaram maior capacidade de remoção de Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup><sup>168; 174</sup>. Outros pesquisadores verificaram que o mesmo tipo de modificação química aplicada a um resíduo agroindustrial (sabugo de milho) proporcionou uma capacidade adsortiva similar ou até melhor do que de determinadas resinas comerciais para alguns íons metálicos<sup>151</sup>.



Deve-se ressaltar que os parâmetros normalmente avaliados (concentração inicial do metal, pH, massa, tempo de agitação, tamanho de partícula, número de grupos funcionais) para selecionar o melhor adsorvente não são suficientes para consolidar a aplicação de um adsorvente em sistemas de tratamento de efluentes. Para tal, é primordial o conhecimento dos dados do equilíbrio para descrever o comportamento da adsorção através de modelagem matemática realizada pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais. Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação matemática entre a quantidade de adsorvato (mg) por unidade de adsorvente (g) em solução, sendo bem conhecidos os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich <sup>182</sup>.

#### **3.5.4. Isotermas de adsorção**

A determinação da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) é decisiva para caracterizar os adsorventes de íons metálicos. A capacidade do adsorvente depende do número de sítios ativos disponíveis para adsorção e é expressa normalmente em mg ou mmol do íon metálico por gramas do adsorvente seco. A capacidade de remoção de íons metálicos é estabelecida quando o equilíbrio entre o adsorvente e o íon metálico é alcançado <sup>157</sup>. O estado de equilíbrio depende da quantidade e da disponibilidade dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente durante o processo adsortivo.

A capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser estimada a partir das isotermas de adsorção no equilíbrio através de cálculos de parâmetros e comparações quantitativas do comportamento para diferentes sistemas ou para condições variadas em um sistema. Os parâmetros de equilíbrio de isotermas podem fornecer informações sobre mecanismos de adsorção, afinidades do adsorvente e características da superfície. As isotermas de Freundlich e Langmuir são comumente aplicadas aos estudos de adsorção <sup>26</sup>. Estes modelos predizem a capacidade adsortiva de uma determinada espécie por um determinado adsorvente. Uma modelagem adequada permite a implantação de projetos otimizados para aplicação de um adsorvente.

A isoterma de Langmuir é um modelo clássico e amplamente empregado em estudos de adsorção. Considera que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um

número definido de sítios disponíveis em uma superfície homogênea. Os sítios são energeticamente equivalentes, podem reter uma única espécie e não há interação entre duas espécies adsorvidas, sendo a adsorção limitada a uma monocamada <sup>111</sup>. A capacidade de adsorção estimada pela isoterma de Langmuir é dada pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de metal adsorvido em solução em equilíbrio por unidade de massa (mg de metal / g de adsorvente);

$C_e$  = concentração de metal não adsorvido na solução em equilíbrio (mg de metal / volume de solução (L));

$q_{max}$  = quantidade máxima de metal adsorvido em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção (mg de metal / g de adsorvente), corresponde à saturação do adsorvente;

$K_L$  = constante de equilíbrio para a isoterma de Langmuir (L mg<sup>-1</sup> de metal);

Os valores de  $K_L$  e  $q_{max}$  podem ser determinados experimentalmente ao se construir um gráfico de  $1/C_e$  em função de  $1/q_e$ , pois a inclinação da reta é igual a  $K_L/q_{max}$  e a intersecção no eixo das ordenadas é igual a  $1/q_{max}$ .

Por outro lado, o modelo de isoterma de Freundlich contorna algumas limitações do modelo de Langmuir, pois considera que o adsorvente possui diferentes tipos de sítios de adsorção com energias variáveis e uma estrutura em multicamadas <sup>26; 111</sup>. Além disso, o modelo inclui a premissa de que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorvato. Esse modelo é empírico, foi desenvolvido para superfícies heterogêneas e a capacidade de adsorção segue um comportamento exponencial dado pela Equação 6:

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

Em que:

$K_F$  = constante da isoterma de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente,  $(\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$  e  $n$  é o expoente de Freundlich (adimensional) indicativo da afinidade entre estas espécies.

Para valores fixos de  $C_e$  e de  $1/n$ ,  $q_e$  será tanto maior quanto maior for  $K_F$  e, para valores fixos de  $K_F$  e  $C_e$ , a ligação de adsorção será maior quanto menor for o valor de  $1/n$ . Para valores de  $1/n$  muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de  $C_e$  e a isoterma de adsorção aproxima da horizontal, com  $q_e$  aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se  $1/n$  for muito elevado, a ligação da adsorção será fraca, com  $q_e$  variando significativamente para pequenas variações de  $C_e$ . Na saturação,  $q_e$  torna-se constante, independentemente do aumento de  $C_e$ , de modo que a equação da isoterma de Freundlich fica inviável de ser utilizada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Amostras

As tortas de pinhão manso, nabo forrageiro, girassol, tremoço e pequi foram obtidas entre 2008-2009, no Departamento de Engenharia da UFLA (Universidade Federal de Lavras), através do Prof. Pedro Castro Neto. As sub-amostras foram retiradas sem variedade definida e submetidas ao processo de extração do óleo a frio (prensadas). A torta de mamona também foi obtida por processo de extração do óleo a frio, na Escola Agrotécnica Federal de Machado – MG, em 2009, através do Prof. Luis Eduardo de Souza Raats.

### 4.2. Equipamentos, reagentes e soluções

Todas as soluções usadas nesse estudo foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura (Milli-Q®, EUA). Os reagentes foram: ácido acético 99 % v/v (LabSynth, Brasil), acetato de sódio anidro (Merck, Brasil), ácido cítrico monoidratado (LabSynth, Brasil), citrato de sódio diidratado (Vetec, Brasil), clorofórmio (Vetec, Brasil),  $\text{CaCl}_2$  (Vetec, Brasil), EDTA (LabSynth, Brasil), HCl 35 % m/v (Merck, Brasil),  $\text{HNO}_3$  65 % m/v (Merck, Brasil), metanol (FMaia, Brasil), NaOH (Cromato, Brasil),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (LabSynth, Brasil),  $\text{NaNO}_3$  (Carlo Erba, Itália),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LabSynth, Brasil), Tris (2-Amino-2-hydroximetil-propano-1,3-diol) (LabSynth, Brasil) e  $\text{ZnCl}_2$  (Carlo Erba, Italia).

As pesagens foram realizadas em uma balança semi-analítica (AX 200, Shimadzu, Brasil). Um pHmetro digital (modelo 610, Marte, Brasil) equipado com um eletrodo de vidro combinado foi usado para as medidas de pH. Os ajustes de pH foram feitos com uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou HNO<sub>3</sub> de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os eletrodos de vidro combinado foram calibrados antes do uso utilizando soluções padrão de composição e valores definidos a 25 °C (pH 4,01; 7,00 e 10,01) (LabSynth, Brasil).

Para otimizar o processo adsorptivo, avaliou-se o efeito do pH na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , no intervalo de pH 3 a 7 empregando sistema monometálico em batelada. A fim de garantir que o pH das soluções sofresse variações mínimas, foram usados sistemas tampão. As soluções tampão de pH 3,0 a 7,0 foram preparadas de acordo com seus valores de pH usando os seguintes reagentes: ácido cítrico/citrato de sódio (pH = 3,0 e 5,0),  $\text{HNO}_3$ /citrato de sódio (pH = 7,0), ácido acético/acetato de sódio (pH = 4,5 e 5,5) e HCl /tris (pH = 7,0). As quantidades dos reagentes utilizadas no preparo de 1,0 L de cada solução tampão são descritas na Tabela 4 e foram calculadas a partir da Equação 7:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \quad (\text{Equação 7})$$

**Tabela 4.** Quantidades dos reagentes utilizados no preparo de 1 L das soluções tampão

Tampão	pH	Concentração	Ácido	Sal
Acetato	4,5	0,10 mol L <sup>-1</sup>	6,1 mL ácido acético (MM = g mol <sup>-1</sup> ) (pKa 4,74)	8,04 g acetato de sódio (MM = 82,03 g mol <sup>-1</sup> )
	5,5	0,17 mol L <sup>-1</sup>	1,1 mL ácido acético	14,84 g acetato de sódio
Citrato	3,0	0,06 mol L <sup>-1</sup>	57,4 g ácido cítrico (MM = 210,14 g mol <sup>-1</sup> ) (pKa 4,76)	17,64 g citrato de sódio (MM = 294,10 g mol <sup>-1</sup> )
	5,0	0,24 mol L <sup>-1</sup>	19,6 g ácido cítrico	70,56 g citrato de sódio
	7,0	0,10 mol L <sup>-1</sup>	$\text{HNO}_3$ 0,1 mol L <sup>-*</sup>	29,40 g citrato de sódio (pKb 7,60)
Tris	7,0	0,10 mol L <sup>-1</sup>	98,0 mL HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	12,23 g de TRIS (pKa 8,06)

\* Adição de  $\text{HNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup> até pH = 7,00

Fonte: [http://www.fop.unicamp.br/dcf/areas/bioquimica/bioq\\_calculos/tampoes.html](http://www.fop.unicamp.br/dcf/areas/bioquimica/bioq_calculos/tampoes.html)

A solução estoque de  $\text{Cd}^{2+}$  1000 mg L<sup>-1</sup> foi preparada pela diluição de uma ampola (1000 mg Cd ( $\text{CdCl}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ) Titrisol® (Merck, Alemanha) contendo 1,000 g ± 0,002 g de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{HNO}_3$  para 1000,0 mL em balão volumétrico usando água ultrapura (Milli-Q®). Da mesma forma, a solução estoque de  $\text{Pb}^{2+}$  1000 mg L<sup>-1</sup> foi preparada

pela diluição de uma ampola (1000 mg Pb,  $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ) Titrisol® (Merck, Alemanha) contendo  $1,000 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{HNO}_3$  para 1000,0 mL em balão volumétrico usando água ultrapura (Milli-Q®).

As soluções de trabalho de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1$  a  $400 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas pela diluição da solução estoque de cada analito com a solução tampão empregada nos ensaios de adsorção.

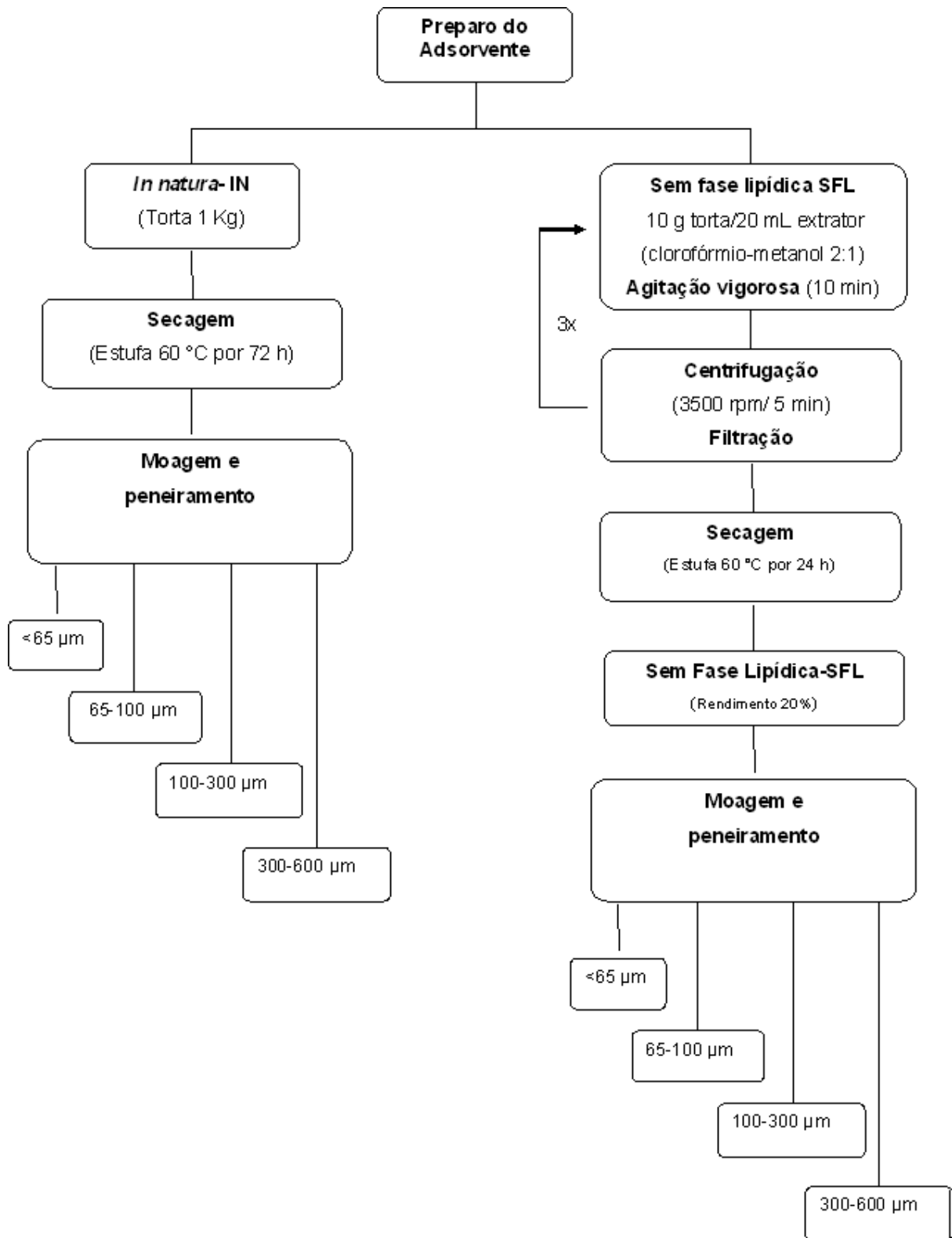
#### 4.3. Preparo dos adsorventes

#### 4.4. Preparo dos adsorventes *in natura* (IN) e sem fase lipídica (SFL)

As amostras das diferentes tortas foram secas em estufa de circulação e renovação de ar (modelo TE-394/I, Tecnal, Brasil) na temperatura de  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  por 72 h. Após a secagem as amostras foram trituradas, peneiradas em diferentes faixas granulométricas ( $<65 \mu\text{m}$ ,  $65\text{-}100 \mu\text{m}$ ,  $100\text{-}300 \mu\text{m}$ ,  $300\text{-}600 \mu\text{m}$ ) e armazenadas em frascos de polietileno para estudos posteriores. As amostras foram denominadas *in natura* (IN).

Realizou-se também extração da fase lipídica das tortas com os solventes clorofórmio-metanol na proporção de 2:1 v/v. As amostras *in natura* foram agitadas manual e vigorosamente por 10 minutos com os extratores, na proporção de 10 g amostra para 20 mL extrator e centrifugadas por 3500 rpm por 5 minutos. O sobrenadante foi retirado e este ciclo foi repetido por três vezes. A amostra foi seca a  $60^\circ\text{C}$  por 24 h. O adsorvente obtido foi denominado *sem fase lipídica* (SFL).

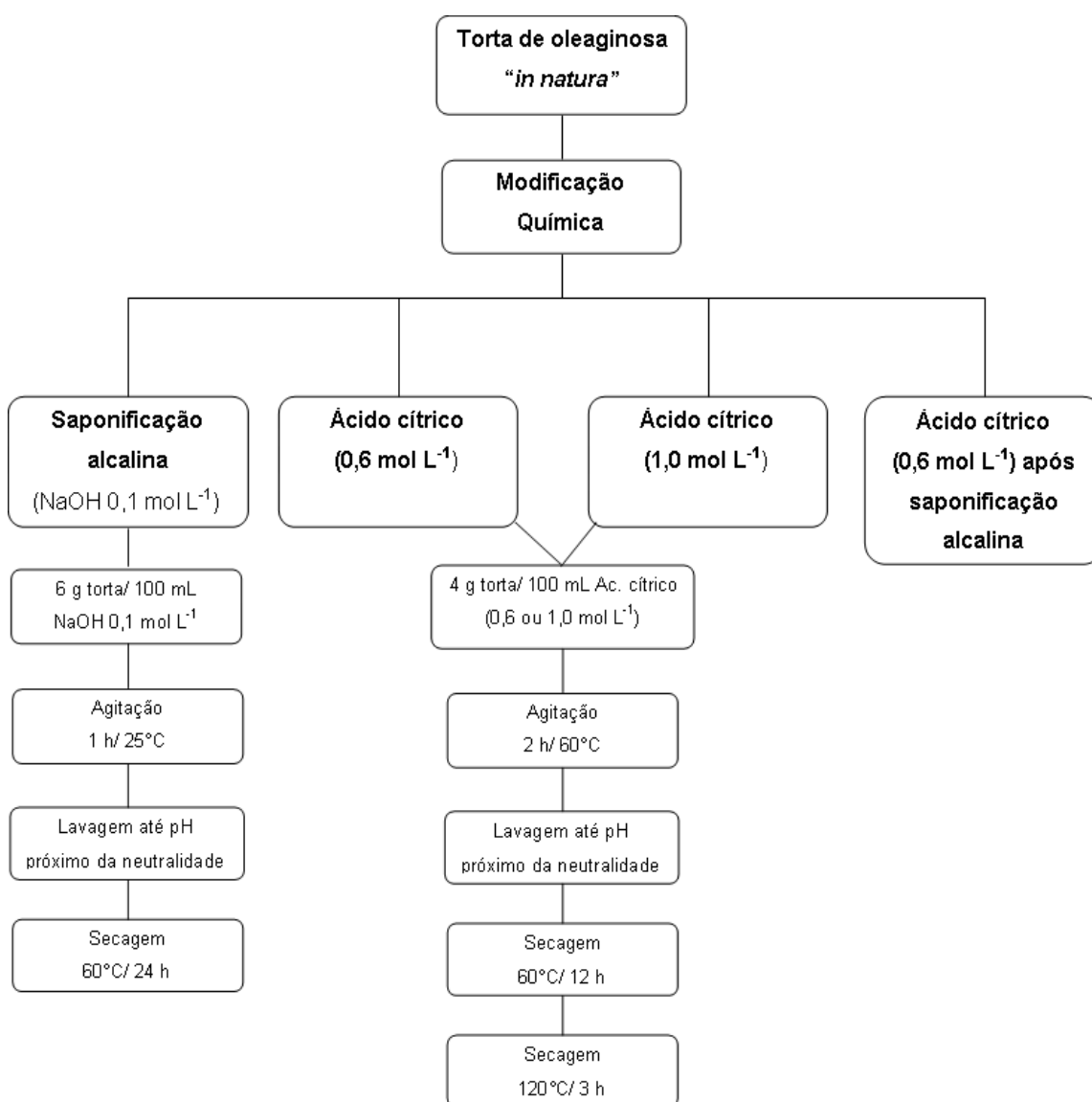
O fluxograma de preparo dos adsorventes *in natura* (IN), e sem fase lipídica (SFL) é apresentados na Figura 4.



**Figura 4.** Fluxograma de preparo dos adsorventes *in natura* (IN) e sem fase lipídica (SFL).

#### 4.5. Modificação química das tortas

A fim de aumentar a capacidade máxima de adsorção dos materiais *in natura* foi realizada sua modificação química usando quatro tipos de tratamentos. Os métodos usados para modificar a superfície dos adsorventes seguiram os procedimentos descritos nos estudos de Lu *et al.*(2009)<sup>44</sup>. O fluxograma do preparo de tortas de oleaginosas modificadas quimicamente é apresentado na Figura 5 e a descrição dos procedimentos realizados em cada tratamento é apresentada na Tabela 5.



**Figura 5.** Fluxograma do preparo de adsorventes modificados quimicamente.



**Tabela 5.** Procedimentos de modificação química aplicados às tortas *in natura*

Tipo de modificação	Procedimento
Saponificação alcalina (NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> )	A cerca de 6,0 g da torta <i>in natura</i> foram adicionados 100 mL de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . A suspensão obtida foi agitada em agitador magnético por 1 h a temperatura ambiente e, então, filtrada. O resíduo foi lavado com água destilada até atingir pH próximo da neutralidade (pH 6,0 – 6,5). A torta modificada foi seca a 60°C por 24 h. O material obtido foi codificado, sendo a primeira letra relacionada ao nome da oleaginosa e a segunda ao tratamento (_H). Ex. NH (torta de nabo modificada com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> ).
Ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> (pKa 4,76)	A cerca de 4,0 g da torta <i>in natura</i> foram adicionados 100 mL de solução de ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> . A suspensão obtida foi agitada em agitador magnético a 60 °C por 2 h e, então, filtrada. A biomassa modificada foi lavada com água destilada várias vezes até atingir pH próximo da neutralidade (6,0-6,5). O resíduo foi seco a 60 °C por 12 h. Após esse período, a temperatura foi aumentada para 120 °C por 3 h. O material obtido foi codificado como (_C0.6). Ex: NC0.6 (torta de nabo modificada com ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> ).
Ácido cítrico 1,0 mol L <sup>-1</sup>	Mesmo procedimento anterior utilizando-se solução de ácido cítrico 1,0 mol L <sup>-1</sup> . O material obtido foi codificado como (_C1.0). Ex: NC1.0 (torta de nabo modificada com ácido cítrico 1,0 mol L <sup>-1</sup> ).
Ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> <sup>1</sup> após saponificação alcalina (NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> )	O material tratado com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> foi então modificado com ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> , seguindo os procedimentos já descritos. O material obtido foi codificado como (_HC). Ex. NHC (torta de nabo modificada com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> seguido de ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup> ).

#### 4.6. Preparo de carvão ativado

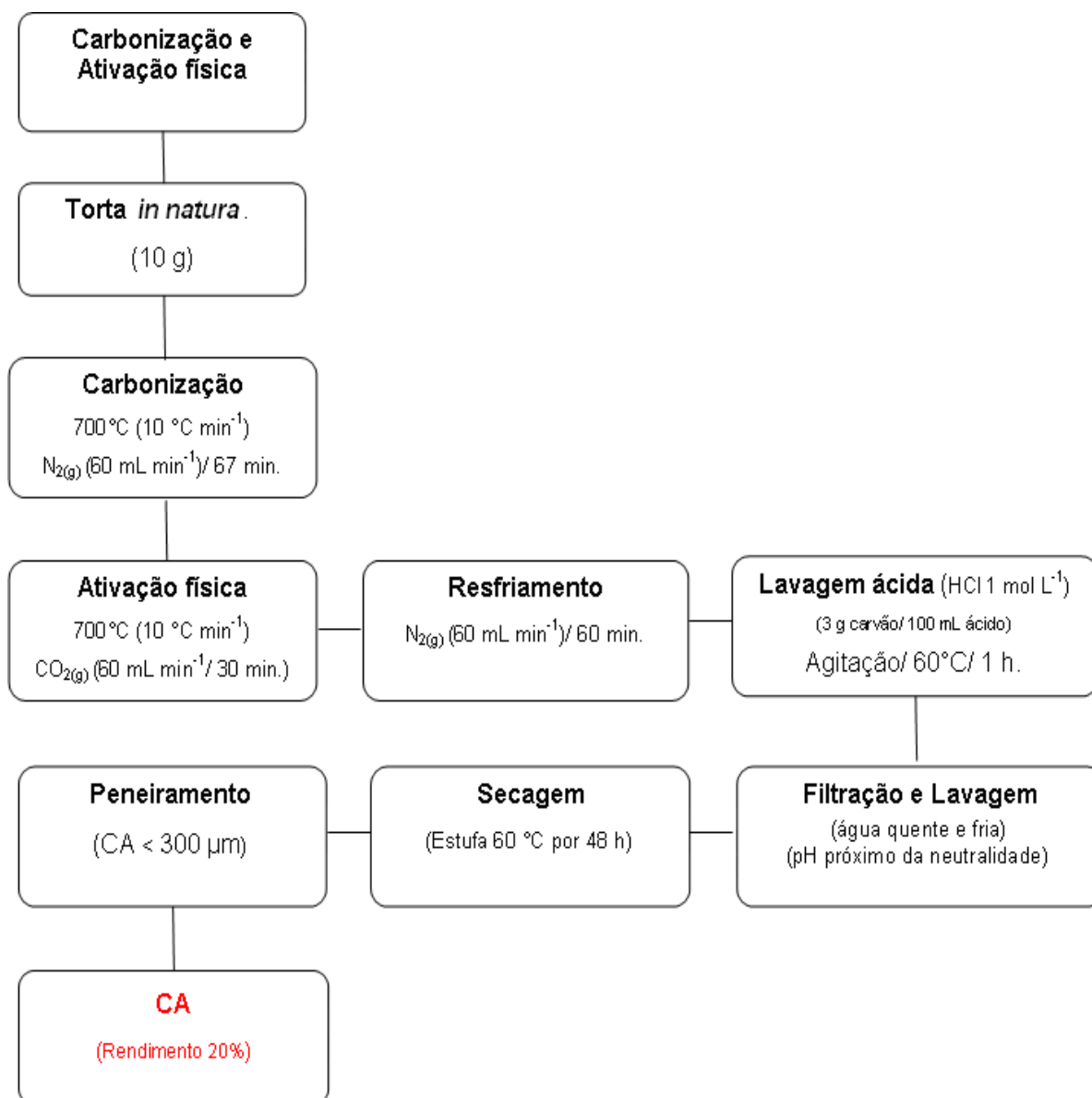
A fim de aumentar a capacidade máxima de adsorção dos melhores adsorventes *in natura* foi realizada sua carbonização e ativação física. A escolha do material empregado para o preparo de carvão ativado foi resultado de testes qualitativos de triagem realizados com o material *in natura*. Aquele que apresentou melhor capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em meio aquoso foi selecionado. Cerca de 10,0 g da torta *in natura* (IN) de granulometria  $< 300 \mu\text{m}$  foram colocados em um tubo de quartzo (30 x 0.5 cm) fechado nas extremidades. O material foi pirolizado em um forno tubular horizontal (Blue-M, Lindberg, EUA) sob fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de ( $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) no intervalo de 30-700 $^\circ\text{C}$ . Após esse período, o fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  foi interrompido e realizou-se a ativação física com  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) a 700 $^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Em seguida, o material foi resfriado sob fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  para evitar a calcinação da amostra. A fim de remover o material residual (cinzas), gerados durante o processo de carbonização, o carvão obtido foi lavado sob agitação com solução de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (3,0 g carvão/100,0 mL solução de HCl) e aquecimento brando (60  $^\circ\text{C}$ ) por 1 h. Em seguida, o material foi filtrado fazendo-se lavagens sucessivas com água destilada fria até a neutralização do material (pH 6,0 – 7,0), o que foi verificado com fita de pH universal, obtendo-se dessa forma o carvão ativado (CA). O CA foi seco a 60  $^\circ\text{C}$  por 48 h, moído e separado em tamanhos de partículas menores que 300  $\mu\text{m}$  de diâmetro, pesado e armazenado em dessecador. O rendimento foi de aproximadamente 20% de CA ( $< 300 \mu\text{m}$ ). O cálculo do rendimento percentual foi efetuado pela Equação 8:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{(Equação 8)}$$

Em que:

$m_f$  refere-se à massa de carvão ativado obtida no final do processo e  $m_i$  é a massa referente à quantidade de torta de nabo *in natura* pesada para o preparo do carvão ativado.

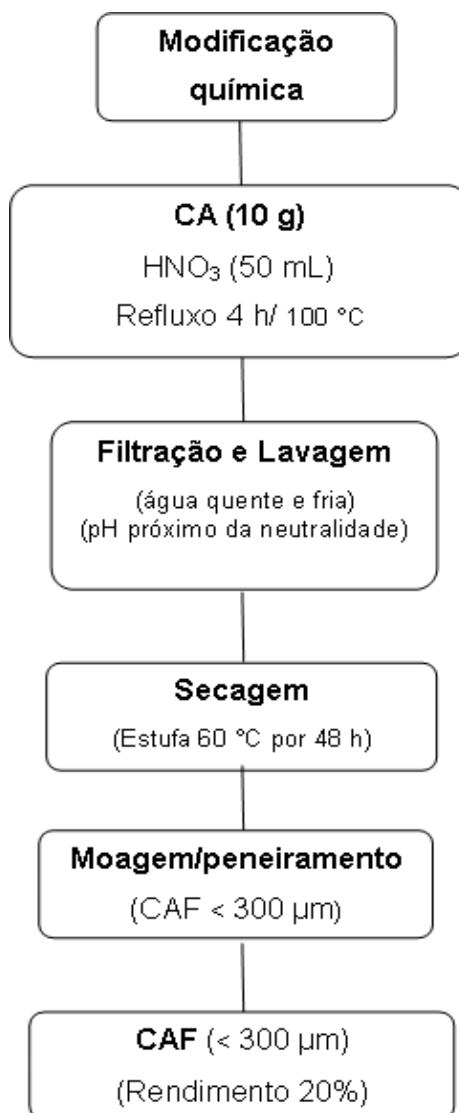
O fluxograma do preparo do carvão ativado é apresentado na Figura 6.



**Figura 6.** Fluxograma do preparo do carvão ativado (CA).

#### 4.7. Funcionalização do carvão ativado

A superfície do CA foi funcionalizada por oxidação usando-se  $\text{HNO}_3$  concentrado (65 % m/v). Cerca de 10,0 g de CA foram tratados com 50,0 mL de  $\text{HNO}_3$  sob refluxo por 4 h a  $100^\circ\text{C}$  em capela de exaustão. Após o término do tratamento, o material foi filtrado e o excesso de  $\text{HNO}_3$  foi removido com lavagens sucessivas com água destilada fria até a neutralização do material (pH 6,0 – 6,5), e então, seco a  $60^\circ\text{C}$  por 48 horas em estufa. O material obtido foi denominado carvão ativado funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  (CAT). O CAT obtido foi moído e peneirado em malha de  $300\ \mu\text{m}$  de diâmetro, pesado e armazenado em dessecador. O rendimento foi de aproximadamente 20% de CAT ( $< 300\ \mu\text{m}$ ). O fluxograma do preparo do carvão ativado funcionalizado, CAT, é apresentado na Figura 7.



**Figura 7.** Preparo do carvão ativado funcionalizado (CAF).

*Tese de Doutorado de Rita Flávia Laurenti Ribeiro*

## 4.8. Caracterização física dos adsorventes

A caracterização física dos adsorventes como morfologia e aspecto superficial, bem como diâmetro de poro e área superficial são fatores relevantes na caracterização estrutural de um adsorvente.

### 4.8.1. Área superficial específica (método BET)

A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) dos adsorventes na forma de partículas < 300  $\mu\text{m}$  foi determinada em aproximadamente 1 g da amostra segundo o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) <sup>121</sup> através da isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio durante 240 s, a  $-196^{\circ}\text{C}$  (77 K) e pressão de 707,68 mm Hg em um analisador de superfície (modelo Nova 2200, versão 6.11, Quantachrome, EUA).

### 4.8.2. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS)

A morfologia e o aspecto superficial dos adsorventes na forma de partículas < 300  $\mu\text{m}$  foram identificados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS). As análises foram realizadas sob alto vácuo sendo utilizando para os materiais *in natura*, o microscópio eletrônico de varredura JSM-840A ou JSM-5410 (JEOL, Japão) e para os materiais modificados, o JSM-6360 (JEOL, Japão). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e coladas com uma fita condutora no suporte. As imagens foram observadas em modo de elétrons secundários, usando tensões de 3-20 kV.

Como os materiais modificados foram tratados com NaOH e ácido cítrico em meio aquoso, os materiais *in natura* também foram imersos em meio aquoso e agitados por 120 min e, em seguida, secos a 60 °C por 24 h, triturados e peneirados para uma granulometria < 300 µm.

#### 4.9. Caracterização química das amostras

##### 4.9.1. Determinação do teor de fibras

A determinação do teor de fibras lignocelulósicas dos adsorventes foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Pecuária Sudeste em São Carlos. As análises para determinação dos teores de fibra bruta (FB), fibra em detergente ácido (FDA) e fibra em detergente neutro (FDN), foram realizadas seguindo metodologia de rotina. Os teores de FB foram determinados conforme métodos recomendados da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) <sup>183</sup>. Os teores de FDN e FDA foram determinados segundo as técnicas descritas por Van Soest (1963) <sup>184</sup>. O valor de hemicelulose (HE) foi obtido pela diferença FDN-FDA <sup>184</sup>.

O teor de FDN determina o resíduo fibroso que é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (constituintes da parede celular) <sup>159</sup>. A determinação de FDA fornece informações, em sua quase totalidade, sobre os teores de lignina e celulose, sendo a maior fração representada pela celulose <sup>159</sup>. Uma solução detergente ácida “quaternária” é usada para dissolver o conteúdo celular, a hemicelulose e os minerais solúveis, e determinar o resíduo fibroso, constituído de celulose, lignina e minerais insolúveis (cinzas) <sup>159</sup>. A partir dos valores percentuais obtidos para FDN e FDA, é possível determinar a fração de hemicelulose pela diferença dessas frações <sup>184</sup>.

#### 4.9.2. Análise elementar (CHN)

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos adsorventes foi realizada em um analisador elementar (CHN/S 2400 series II, PerkinElmer, EUA). As amostras foram pesadas (1,5 – 2,5 mg) em cápsulas de estanho em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados simultaneamente, mediante curva analítica obtida com padrões secos e de alta pureza, com tempo de queima de 600 segundos, entre temperatura de 926-1000 °C e fluxo de gás hélio. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada análise obtiveram-se os valores percentuais de C, H e N presentes em cada amostra.

#### 4.9.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) e as curvas das derivadas termogravimétricas (DTG) foram obtidas em uma termobalança (TGA-DTA 50H Simultaneous Apparatus, Shimadzu, Japão) com módulo de termogravimetria e termogravimetria derivada (TGA/DTG). Foram pesadas cerca de 10,0 mg de amostra na termobalança do termoanalisador em cadinhos de alumina. A análise foi realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub> e/ou ar atmosférico, com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>, aquecimento de 25 a 750 °C sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.9.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A identificação dos constituintes inorgânicos das amostras foi realizada pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX). As análises foram realizadas em espectrômetro de FRX portátil (XLT3-500, NITON, Thermo Scientific, EUA) constituído por um tubo de raios-X de 35 kV e um detector de Si PIN (positive, intrinsic negative)-diodo, de alta performance e

termoeletricamente resfriado (-25 °C). Para a obtenção das medidas por FRX, as amostras foram colocadas em cápsulas ou células (SC-4331 Lab Supply®) vedadas por filme Mylar (TF-160-255 Lab Supply®). Foram analisadas amostras IN com uma granulometria menor que 300 µm.

#### **4.9.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes foram determinados pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica foi usada também para identificar os possíveis grupos funcionais responsáveis pelas ligações de Pb<sup>2+</sup> e de Cd<sup>2+</sup>. Os espectros no infravermelho foram obtidos sob vácuo utilizando-se um espectrômetro FTIR(modelo BX, Perkin Elmer, EUA). Amostras coletadas antes e após a adsorção de Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, foram secas e misturadas com KBr para espectroscopia (Merck, Alemanha) na proporção de 100:1, sendo 100 mg de KBr e 1 mg de amostra. O KBr foi previamente seco a uma temperatura de 400°C. A mistura foi prensada, sob vácuo, para formação de pastilhas. Os espectros foram registrados na região entre 4500 e 370 cm<sup>-1</sup>, em intervalos de 1 cm<sup>-1</sup>, 64 scans por espectro e resolução 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.9.6. Titulação potenciométrica (TP)**

A titulação potenciométrica (TP) é uma técnica utilizada na caracterização de materiais adsorventes para quantificar os sítios ativos com caráter ácido e básico e identificar o pKa dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes.

As titulações ácido-base foram realizadas com amostras previamente protonadas pela dispersão de 50,0 mg de amostra em 25,0 mL de solução de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 2 que permaneceu sob agitação por 1-2 h em um agitador orbital (BAK 250 D,



Benfer, Brasil). O pH da solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi ajustado com  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Após esse período, iniciou-se a TP em um titulador potenciométrico automático (Títroprocessor, mod. 670, Methrom, Suíça). As medidas foram realizadas a  $25 \pm 1$  °C através de um eletrodo combinado Ag/AgCl de membrana de vidro (Micronal, Brasil) em uma célula potenciométrica, hermeticamente fechada sob fluxo constante de  $\text{N}_{2(g)}$ , para evitar a dissolução de  $\text{CO}_{2(g)}$  na solução. Após a estabilização do pH, as curvas de titulação foram obtidas através da adição automática e contínua de volumes conhecidos de solução padronizada de NaOH ( $0,093 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) através uma microbureta automática de capacidade de 10,000 mL e precisão de 2  $\mu\text{L}$ . O procedimento foi realizado em triplicata. A solução de NaOH foi preparada diretamente em um frasco "estoque", pela dissolução de volume apropriado de solução de NaOH (50% m/v) em água deionizada fervente. O resfriamento foi feito utilizando banho de gelo e fluxo de  $\text{N}_{2(g)}$ , para se evitar dissolução de  $\text{CO}_{2(g)}$  na solução. A solução obtida foi padronizada com biftalato de potássio antes de ser usada nos ensaios de TP. Os dados gerados experimentalmente foram registrados pelo software. Os valores de pH e de potencial da solução em função do volume de titulante adicionado foram medidos até alcançar pH 11 ( $\sim 326 \text{ mV}$ ). Brancos analíticos foram realizados diariamente. As titulações de calibração foram realizadas em todos os dias de análise, no início de cada seção experimental seguindo o método proposto por Mesquita *et al.* (2006) e Gorgulho *et al.* (2008)<sup>123; 185</sup> que utilizavam a titulação de um ácido forte por uma base forte, ambos padronizados, para determinação da constante de dissociação da água ( $K_w$ ) e calibração do eletrodo através da Equação 9 que relaciona o potencial medido na célula com a concentração hidrogeniônica.

$$E = E^{0'} + 0,05916 \log[H^+] + J_H[H^+] + J_{OH}[OH^-] \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

$E$  é o potencial medido na célula.

$E^{0'}$  se refere ao potencial padrão do eletrodo e à atividade do íon  $\text{H}^+$  na respectiva força iônica.

$J_H$  e  $J_{OH}$  são os potenciais de junção no meio ácido e alcalino, respectivamente.

As curvas de pH x V (mL) foram construídas em função do volume do titulante adicionado. A fim de comparar quantitativamente as curvas, um programa não-linear foi utilizado para calcular a distribuição de pKa e as concentrações de sítios ácidos<sup>185</sup>. O

número de sítios foi determinado com base no teste estatístico utilizado para a minimização da função de carga de superfície (S) descrito na literatura por Mesquita *et al.* (2006) e Gorgulho *et al.* (2008)<sup>123; 185</sup>. O programa de regressão não-linear usado para ajustar os dados obtidos da TP faz o uso de uma equação geral que descreve a titulação de uma mistura de um ácido forte com N ácidos fracos (grupos de superfície) (ANEXO A).

#### 4.9.7. pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Para a determinação do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), foi utilizado o método de equilíbrio em sistema de batelada<sup>186</sup>. O procedimento consistiu em misturar 0,0125 g de adsorvente com 25,00 mL de soluções aquosas de diferentes valores de pH inicial ( $\text{pH}_i$ : 1-11) e determinar o pH final ( $\text{pH}_f$ ) após um tempo de agitação de 24 h. As suspensões foram agitadas a 180 rpm durante 24 h sob temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) e após este período, mediu-se o pH final ( $\text{pH}_f$ ) do sobrenadante de cada solução. Os valores de  $\text{pH}_i$  foram ajustados pela adição de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Fez-se o gráfico  $\text{pH}_f$  versus  $\text{pH}_i$ . O ponto de interseção da curva  $\text{pH}_f$  versus  $\text{pH}_i$  onde  $\text{pH}_i = \text{pH}_f$  foi identificado como o ponto em que a alteração no pH da solução foi igual a zero e é o valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ <sup>166</sup>. O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

#### 4.10. Otimização do processo de adsorção de metais em solução aquosa

Inicialmente, foram utilizados estudos univariados para se determinar as condições mais apropriadas para o processo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelos materiais *in natura* de Nabo forrageiro e pinhão manso, sendo que algumas variáveis foram fixadas de acordo com estudos descritos na literatura<sup>44; 146</sup> e são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Variáveis fixadas nos experimentos de adsorção

Variáveis	Valores
1 - Concentração inicial do metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	10
2- Granulometria	< 300 $\mu\text{m}$
3 - Volume da solução contendo os íons metálicos (mL)	25,0
4 - Velocidade de agitação (rpm) (BAK 250 D, Benfer, Brasil)	200 $\pm$ 20
5 - Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	25 $\pm$ 2
6 - Medida de pH	início e término
7 - Número de replicatas	2 a 3
8 - Técnica de quantificação do íon metálico	FAAS

Vale ressaltar que em todos os experimentos foram utilizados brancos da amostra e da solução de íons metálicos.

Os estudos de adsorção foram realizados, inicialmente, para avaliar a capacidade de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  do meio aquoso pelos materiais *in natura* de nabo forrageiro e pinhão manso, pois foram os primeiros materiais obtidos no início desse projeto. Ressalta-se que nessa época não existia na literatura científica estudos adsorptivos com a torta de nabo forrageiro e com o pinhão manso havia um estudo relacionado à capacidade adsorptiva de  $\text{Cr}^{3+}$ , além disso, a quantidade dessas amostras era suficiente para realizar todo o trabalho desse projeto. Estudos univariados foram realizados para avaliar o efeito do pH (3,0, 5,0 e 7,0), tempo de agitação (30, 60 e 90 min), e concentração do adsorvente (0,5, 1,0 e 1,5  $\text{g L}^{-1}$ ) na eficiência de remoção do metal pelas tortas *in natura*. Os valores usados foram baseados em estudos adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  descritos na literatura <sup>44</sup> e Wartelle e Marshall (2000) <sup>168</sup>.

A partir dos resultados obtidos com as tortas *in natura* de nabo forrageiro e pinhão manso verificou-se um baixo percentual de remoção e optou-se por realizar a modificação química com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> seguido de ácido cítrico 0,6 mol L<sup>-1</sup> nesses materiais e avaliar comparativamente o material *in natura* e o modificado quimicamente. O método usado para modificação química baseou-se nos estudos realizados pelos seguintes pesquisadores: Marshall e colaboradores <sup>135</sup>, Lu e colaboradores <sup>44</sup> e Lue e colaboradores

146

Para otimizar o processo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  foi utilizado um planejamento fracionário  $2^{5-2}$  (Tabela 7) e avaliou-se o efeito da modificação química associado às variáveis avaliadas no estudo anterior (massa, pH, granulometria e tempo de agitação).

**Tabela 7.** Variáveis e níveis usados no planejamento fracionário  $2^{5-2}$  para as tortas de nabo forrageiro e pinhão manso na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$

Variáveis	Níveis inferiores (-)	Níveis superiores (+)
1 - Modificação química	Não	Sim
2 - Concentração de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )*	0,5 <sup>a</sup>	1,5 <sup>b</sup>
3 – pH**	4,5	5,5
4 - Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	<300	<600
5 – Tempo de agitação (min)	60	120

\* Massa de adsorvente em 25 mL: <sup>a</sup>0,0125 g; <sup>b</sup>0,0375 g.

\*\* Solução tamponada com tampão acetato.

Verificou-se que as tortas de nabo forrageiro e pinhão manso modificadas quimicamente com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram uma maior capacidade adsortiva e fixou-se este procedimento para os outros tipos de adsorventes.

Em seguida, estudos univariados foram realizados para determinar o tempo de agitação (0-24 h) necessário para atingir o equilíbrio na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelas tortas de nabo forrageiro e pinhão manso modificadas quimicamente. As melhores condições obtidas nesses estudos (tempo de agitação de 120 min; tamanho de partícula < 300  $\mu\text{m}$ , pH 5,5 e concentração do adsorvente:  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) foram aplicadas nos ensaios adsortivos com as demais tortas modificadas quimicamente com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  (girassol, tremoço, pequi e mamona) para selecionar o melhor material adsortivo para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Os materiais modificados quimicamente foram caracterizados por FTIR e TP. O pH ótimo de adsorção foi fixado a partir dos valores de pKa de cada adsorvente.

Para selecionar o material com maior capacidade adsortiva, avaliaram-se comparativamente todos os materiais modificados quimicamente. Dentre os materiais avaliados, a torta de nabo forrageiro quimicamente modificada com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  seguido de ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou a maior capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Diante disso, aplicaram-se outros tipos de procedimentos de modificação química para este adsorvente ( $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (NH); ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  (NC0.6) e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

(NC1.0)), os quais estão descritos no fluxograma da Figura 5. Os materiais obtidos foram caracterizados por FTIR e titulação potenciométrica (TP) e observou-se que esses adsorventes apresentaram uma quantidade significativa de sítios de adsorção com valores de pKa entre 5,7 e 6,6. A fim de manter mais de 90% dos sítios na forma dissociada e prevenir precipitação de Cd e Pb na forma de hidróxidos fixou-se o pH em 6,9 ( $\text{pH} \cong \text{pKa} + 1$ ) como o maior valor de pH possível para realização do processo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por esses adsorventes. Para verificar a possibilidade de precipitação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nesse valor de pH e na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  do íon metálico ( $0,09 \text{ mmol Cd L}^{-1}$  ou  $0,045 \text{ mmol Pb L}^{-1}$ ) foi realizada uma previsão pelo software Visual MINTEQ e verificou-se que 99,96% dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e 90%  $\text{Pb}^{2+}$  estavam livres em solução. Em seguida, o tempo de equilíbrio para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi determinado para cada um dos tipos de materiais obtidos (IN, NH, NHC, NC0.6 ou NC1.0) empregando ensaios monometálicos em batelada nas seguintes condições: tempo de agitação (0,5 – 2 h); meio tamponado com Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH  $6,8 \pm 0,1$  contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  do íon metálico; concentração do adsorvente ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e tamanho de partícula ( $< 300 \mu\text{m}$ ).

Para os estudos com carvão ativado (CA) e funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  (CAT), preparados a partir da torta de nabo forrageiro, realizaram-se testes univariados para determinar o tempo de equilíbrio e selecionou-se o pH ótimo de adsorção após a determinação do pKa dos grupos funcionais ácidos presentes na superfície desses materiais para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Por TP determinou-se o valor de pKa relacionado a maior quantidade de sítios ácidos presentes na superfície do CAT e selecionou-se o pH  $6,8 \pm 0,2$  para realizar o processo adsorptivo de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Finalizada a otimização das variáveis, avaliou-se a capacidade adsorptiva dos materiais mais promissores (NHC, NC0.6 e CAT) e determinou-se o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajustou aos resultados experimentais. Além disso, avaliou-se a influência de possíveis interferentes no processo adsorptivo e determinou-se o número de ciclos para esses materiais.

#### 4.11. Quantificação das concentrações dos íons metálicos em solução

Após o término do processo adsortivo, a concentração dos íons metálicos em equilíbrio na solução foi determinada usando-se um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) (modelo AAnalyst 200, Perkin Elmer, EUA) equipado com sistema de correção de fundo por lâmpada de deutério (Norwalk, CT, EUA). As determinações de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  seguiram as condições experimentais sugeridas pelo fabricante (Tabela 8). Foram realizadas triplicatas de medida, com 3 s cada.

**Tabela 8.** Condições instrumentais para determinação de Cd e Pb após testes de adsorção

Parâmetro	Cd	Pb
Comprimento de onda (nm)	228,8	283,3
Abertura da fenda (mm)	2,7/1,05	2,7/1,05
Resolução espectral (nm)	0,2	0,2
Vazão de acetileno ( $\text{L min}^{-1}$ )	2,5	2,5
Vazão de ar ( $\text{L min}^{-1}$ )	10,0	10,0
Lâmpada	Descarga de eletrodos (Perkin-Elmer, EUA)	Catodo oco (Perkin-Elmer, EUA)

As curvas analíticas de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foram preparadas na faixa linear de trabalho do F AAS para cada analito (Pb: 0 a 10  $\text{mg L}^{-1}$ : 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ / Cd: 0 a 1  $\text{mg L}^{-1}$ : 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00  $\text{mg L}^{-1}$ ). O limite de detecção determinado como 3s (desvio padrão de 10 brancos)/ inclinação da curva analítica foi de 0,117  $\text{mg L}^{-1}$  e 0,005  $\text{mg L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente.

A partir da solução estoque de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de cada analito em água ultra pura (Milli-Q) foram preparadas as soluções intermediárias (Cd 4  $\text{mg L}^{-1}$  e Pb 25  $\text{mg L}^{-1}$ ). As curvas analíticas monometálicas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram preparadas diariamente pela diluição das soluções intermediárias em água ultrapura (Milli-Q) adicionadas de 10 % da solução tampão utilizada nos ensaios de adsorção.

Para se controlar qualquer possível contaminação dos reagentes, um branco preparado com água ultrapura contendo 10% da solução tampão também foi analisado. A solução dos íons metálicos utilizada nos estudos de adsorção também foi analisada para se obter a concentração real de íons em solução.

Quando necessário, as amostras obtidas nos estudos de adsorção foram diluídas com água ultrapura, de forma a se obter concentrações dentro da faixa linear de calibração para cada analito e mantendo-se a concentração do tampão constante na solução.

#### 4.12. Avaliação do processo adsorptivo

A quantidade de metal adsorvido pela amostra foi calculada pelo método de diferença de concentração usando a Equação 10:

$$q_e = (C_i - C_e)V/m \quad \text{(Equação 10)}$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato (metal) adsorvido pela amostra ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  é a concentração inicial do íon metálico ( $\text{mg L}^{-1}$ ) quando  $t = 0$ ,  $C_e$  a concentração do íon metálico no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume inicial da solução de íons metálicos (L), e  $m$  é a massa da amostra (g).

Avaliaram-se também os percentuais de adsorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  calculados segundo a Equação 11:

$$\% \text{ adsorção} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad \text{(Equação 11)}$$

#### 4.13. Isotermas de adsorção

Para estabelecer a relação quantitativa entre o adsorvente e o íon metálico durante o processo adsorptivo, modelos matemáticos foram construídos a partir dos dados experimentais. Os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich foram usados para avaliar o processo de adsorção e para determinar a capacidade adsorptiva máxima de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos materiais adsorventes obtidos da torta de nabo forrageiro quimicamente modificada e pelo carvão ativado produzido a partir dela.

A partir dos resultados de adsorção obtidos para todos os materiais produzidos, selecionaram-se apenas os mais promissores para a modelagem pelas isotermas. Foram realizados ensaios monometálicos com os seguintes materiais adsorventes: NHC, NC0.6 e CAT. As isotermas foram obtidas usando  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente e variando-se a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  entre  $1$  a  $400 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0,09$  a  $3,56 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ) e ( $0,05$  a  $1,93 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ). As soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram preparadas a partir de diluições apropriadas da solução intermediária de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  tamponada em pH 6,8 com Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O meio foi tamponado e a suspensão foi agitada ( $200 \pm 20 \text{ rpm}$ ) por 120 min. Controles sem o metal e sem o adsorvente foram realizados para verificar a remoção do íon metálico por precipitação metálica ou pela adsorção à parede do tubo e também uma possível liberação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  a partir do material adsorvente. O sobrenadante foi coletado e a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  no equilíbrio foi determinada. Os experimentos foram realizados em triplicata e o valor médio dos resultados foi reportado com o desvio padrão absoluto. As concentrações iniciais e do equilíbrio foram usadas para construir as isotermas de adsorção. As constantes de afinidade e capacidade de adsorção foram calculadas pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Utilizaram-se as equações linearizadas das isotermas de Langmuir e Freundlich (Equação 12 e 13), respectivamente, para se determinar a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ). A partir dessas equações os valores da constante de Langmuir ( $K_L$ ), da constante de Freundlich ( $K_F$ ) e da intensidade da adsorção ( $1/n$ ) foram calculados considerando-se os coeficientes angulares e lineares das retas obtidas (ANEXO B).

$$\frac{C_e}{q_e} = \left[ \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \right] \quad \text{(Equação 12)}$$



$$\log q_e = [ \log K_F + (1/n \cdot \log C_e ) ] \quad \text{(Equação 13)}$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de metal adsorvido em solução em equilíbrio por unidade de massa (mg de metal/ g de adsorvente);

$C_e$  = concentração de metal não adsorvido na fase líquida em equilíbrio (mg de metal/ volume de solução);

$q_{max}$  = quantidade máxima de metal adsorvido em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção (mg de metal / g de adsorvente), corresponde à saturação do adsorvente;

$K_L$  = constante da isoterma de Langmuir relacionada à energia de adsorção, também chamada de constante de afinidade de adsorção ( $L \text{ mg}^{-1}$  de metal);

$K_F$  = constante da isoterma de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente, indicativa da afinidade entre estas espécies (adsorvato/ adsorvente);

$n$  = constante relacionada à intensidade de adsorção. Indica o efeito da concentração sobre a capacidade de adsorção;

#### 4.14. Estudos de adsorção-dessorção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em mini-coluna

O estudo de adsorção-dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução aquosa foram realizados usando os materiais adsorventes NHC e CAT em um sistema de fluxo hidrodinâmico. O sistema de fluxo consistiu em uma bomba peristáltica (Minipuls-3, Gilson, França) acoplada a tubos de fluxo controlado (Tygon® D.I. 0.5 mm) e uma mini-coluna (PTFE 3 cm x 3 mm D.I.) contendo aproximadamente 70,0 mg do adsorvente NHC ou CAT com diâmetro < 300  $\mu\text{m}$ . As extremidades da coluna foram vedadas com pequenas porções de algodão para evitar perda de material. A coluna foi lavada e condicionada com 2,00 mL de água e 1,00 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  antes da retenção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Na

etapa de adsorção, 10,00 mL das soluções de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Cd}^{2+}$  ( $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) com pH  $6,8 \pm 0,2$  para NHC e CAT, respectivamente, foram bombeadas através da coluna sob um fluxo constante de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  e o eluente foi coletado. Para dessorver os íons metálicos ligados aos materiais NHC ou CAT, 1,00 mL de diferentes eluentes (água,  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{EDTA}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi bombeado através da coluna e o eluente coletado (primeiro ciclo do dessorção) foi usado para a quantificação do metal por FAAS. O material adsorvente, presente na mini-coluna, foi exposto a mais três ciclos de adsorção-dessorção.

#### 4.15. Adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em sistemas multimetálicos

Considerando as diferentes concentrações de vários íons metálicos em efluentes industriais, a influência de alguns cátions divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) na sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi avaliada pelos materiais adsorventes NC0.6, NHC e CAT. Os experimentos foram realizados utilizando cerca de  $2,0 \text{ g adsorvente L}^{-1}$  de soluções multimetálicas tamponadas em pH 6,9 em Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $9 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $0,045 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0,36 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,34 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,31 \text{ mmol L}^{-1}$ ) preparados a partir de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCl}_2$ . As suspensões foram agitadas por 120 min a 200 rpm sob temperatura ambiente ( $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Após repouso de 1 min o sobrenadante foi retirado e os íons metálicos foram analisados por FAAS, para se determinar a % de remoção de cada um.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar a discussão dos resultados obtidos nesse trabalho, os mesmos foram divididos em 3 partes. Na primeira parte será descrita a caracterização das tortas de oleaginosas *in natura* para destacar as diferenças e similaridades entre elas, seguida da discussão dos dados experimentais sobre suas potencialidades como adsorventes de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em meio aquoso. Na segunda parte, serão apresentados os efeitos das diferentes modificações químicas aplicadas a esses materiais sobre as características de superfície e capacidade adsortiva. Subsequentemente serão mostrados os resultados da caracterização e da capacidade adsortiva do carvão ativado obtido da torta de nabo forrageiro.

### **PARTE 1.** Adsorventes *in natura*

### **PARTE 2.** Adsorventes quimicamente modificados

### **PARTE 3.** Carvão ativado de nabo forrageiro

## PARTE 1

### 5.1. Adsorventes *in natura*

#### 5.1.1. Caracterização física

A aplicação de materiais adsorventes baseia-se, principalmente, em suas características texturais e em sua natureza química, portanto, é imprescindível a caracterização desses materiais. As propriedades físicas são descritas pela área superficial específica e pela estrutura porosa, enquanto que a presença ou ausência de grupos funcionais ácidos ou básicos em sua superfície influencia as propriedades químicas dos materiais adsorventes. Assim, realizou-se análise por SEM-EDS com a finalidade de avaliar a morfologia da superfície dos materiais adsorventes *in natura* e sua porosidade. As micrografias selecionadas em diferentes resoluções para os seis materiais estudados *in natura* são apresentadas no ANEXO C. Observa-se que as tortas *in natura* apresentam morfologias diferenciadas, mas todos com superfícies irregulares. A Tabela 9 apresenta as características principais de cada adsorvente *in natura*.

**Tabela 9.** Características morfológicas das tortas de oleaginosas *in natura*

<b>Torta de oleaginosa</b>	<b>Torta <i>in natura</i></b>
Pinhão	Partículas grandes com superfície lisa e irregular; maioria na forma de placas, sendo algumas arredondadas.
Nabo	Partículas em ampla faixa de tamanhos com superfície relativamente lisa e formato irregular.
Pequi	Partículas maiores com superfície diferenciada, irregular e rugosa.
Tremoço	Partículas maiores na forma de agregados, superfície irregular não rugosa.
Mamona	Grânulos com superfície irregular com rugosidades e presença de bastões.
Girassol	Partículas maiores com lamelas sobrepostas de formato arredondado e irregular.

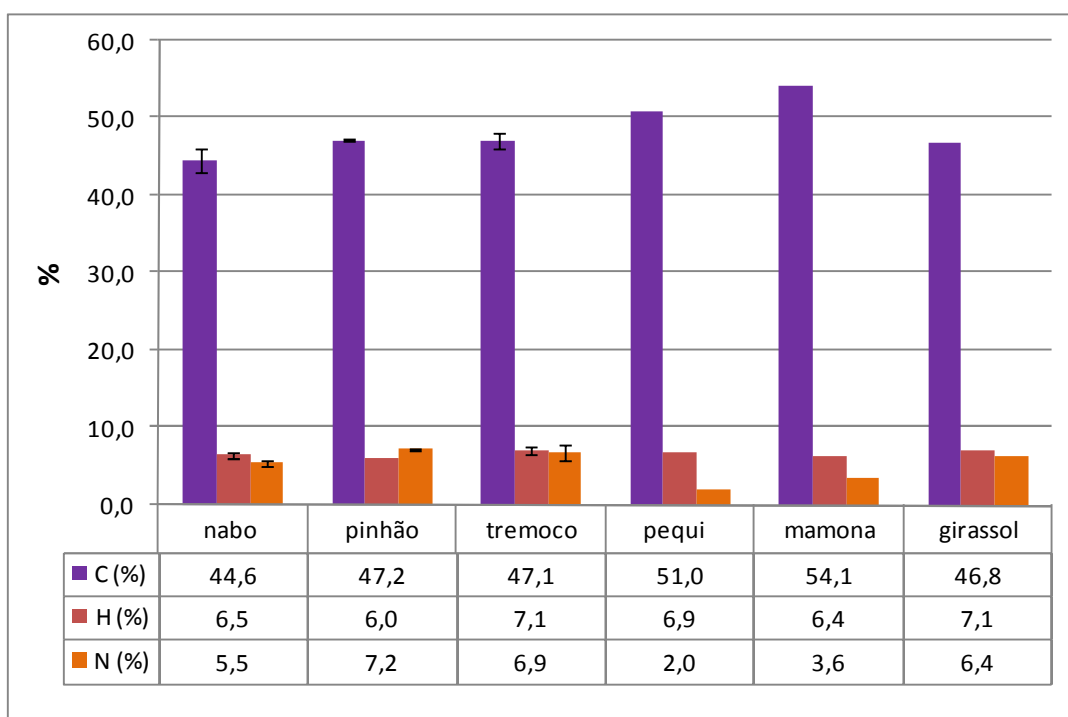
As características morfológicas visualizadas para a torta de pinhão manso também são semelhantes às observadas nos estudos de Garg *et al.* (2007) com torta de pinhão manso <sup>15</sup>. As características morfológicas dos adsorventes que apresentaram partículas de diversos tamanhos, superfície irregular e rugosa como nabo, pequi, mamona, tremoço e girassol podem contribuir para uma maior eficiência do processo de adsorção de íons metálicos, pelo aumento da área superficial.

### **5.1.1. Caracterização química**

#### **5.1.1.1. Análise elementar**

A determinação de C, H e N foi realizada nos materiais *in natura*. Os resultados são apresentados na Figura 8. Foi possível observar que, os materiais *in natura* apresentam elevados teores de C variando de 45,0 a 54,1 %, sendo que os maiores teores foram observados para as tortas de mamona e pequi, em torno de 54,1 e 51,0 %, respectivamente.

O teor de N foi o que mais variou (2,0 a 7,2 %), sendo maior na torta de pinhão (7,2%) e menor na torta de pequi (2,0 %). Em contrapartida observa-se que o teor de H apresentou uma variação ainda menor (6,0 a 7,1 %) e as tortas de tremoço e girassol apresentaram teores semelhantes e ligeiramente maiores, em torno de 7,1 %, respectivamente. Esses resultados indicam que esses resíduos são potenciais adsorventes de íons metálicos em solução aquosa, pois o alto percentual de N favorece a ligação aos metais, pois atua como doador de elétrons. Além disso, esses teores são semelhantes aos valores obtidos na literatura para alguns agroresíduos como torta de pinhão manso<sup>39; 187</sup>, espiga de milho, torta de girassol e caroço de azeitona<sup>88</sup>.

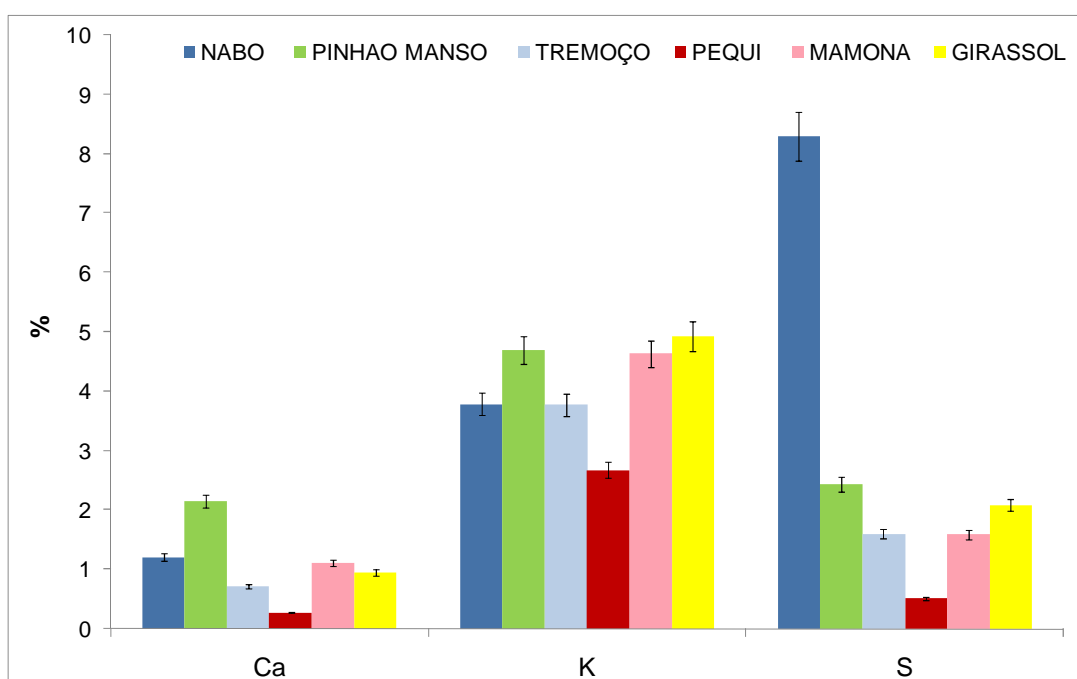


**Figura 8.** Composição de CHN nos materiais *in natura*.

### 5.1.1.2. Constituintes inorgânicos

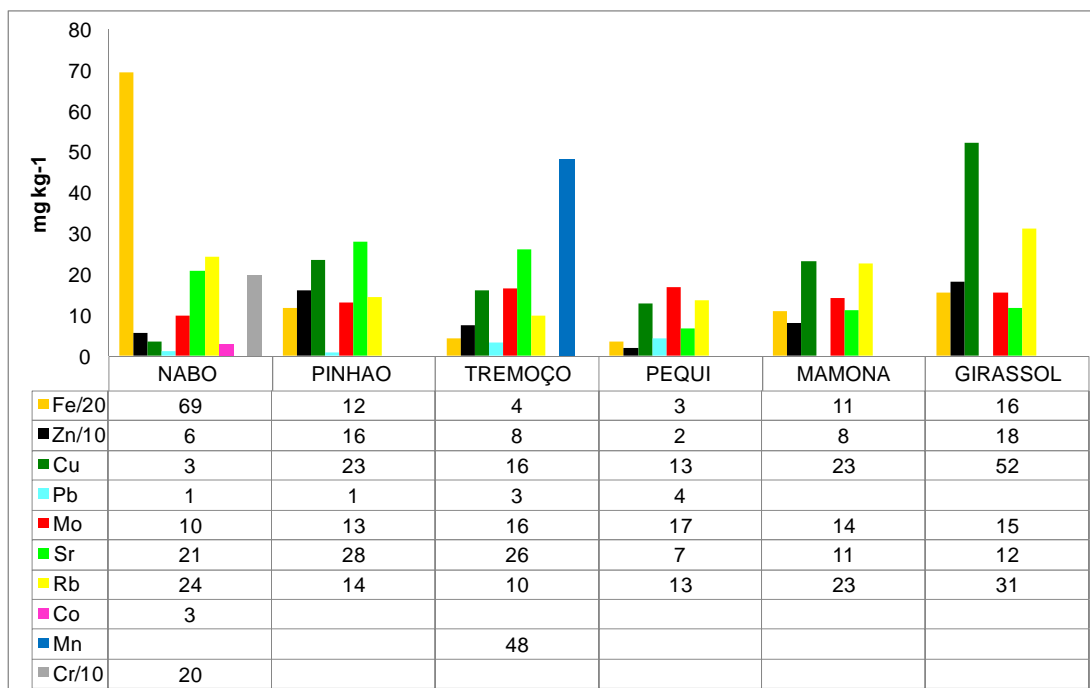
Os resultados referentes aos constituintes inorgânicos contidos nos adsorventes *in natura* foram obtidos por FRX e são apresentados na Figura 9 (macroelementos) e na Figura 10 (microelementos).

Pode-se observar na Figura 9 que a torta de nabo forrageiro apresentou os maiores teores de S (~8%), com concentração três vezes superior à das outras tortas e duas vezes maior que os demais macroelementos.



**Figura 9.** Teores de Ca, K e S nos adsorventes *in natura*.

Em relação aos microelementos (Figura 10) a torta de nabo forrageiro apresentou os maiores teores de Fe, Cr e Co. Os teores de Fe e Cr estavam elevados, sendo superiores a 1380 e 200 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para Cu e Zn, os maiores teores foram obtidos nas amostras de girassol, com concentrações próximas a 50 e 180 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A torta de pequi apresentou os maiores teores de Pb e Mo, com concentração maior que 4 e 16 mg kg<sup>-1</sup>. A torta de tremoço apresentou altos teores de Mn (~480 mg kg<sup>-1</sup>). Os maiores teores de Sr foram encontrados nas tortas de pinhão, tremoço e nabo.



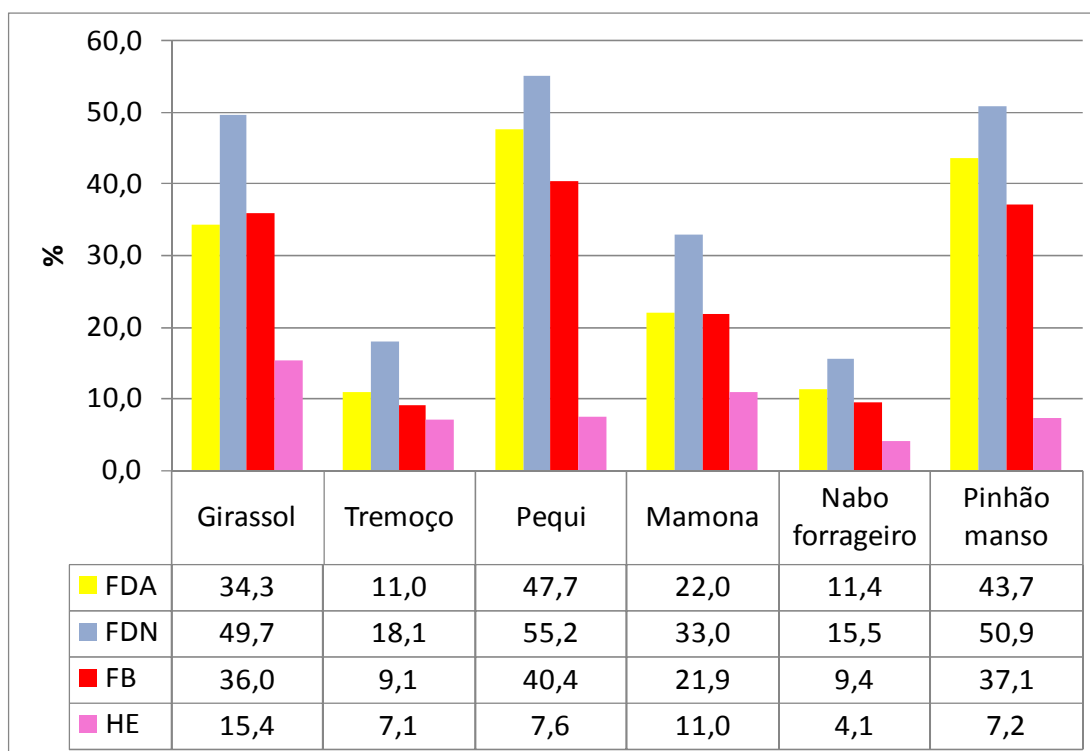
**Figura 10.** Teores de microelementos nos adsorventes *in natura*.

A determinação de constituintes inorgânicos possibilita prever quais cátions poderão ser liberados para o meio e competir pelos sítios ativos durante a adsorção do íon metálico e também para avaliar se algum metal tóxico pode ser liberado em concentrações maiores que as permitidas para o descarte de efluentes. Schiewer e Iqbal (2010) avaliaram a liberação de cátions para o meio aquoso durante o processo de adsorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  com concentração inicial de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5. Os autores observaram que o Ca ( $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$ ) foi o principal elemento liberado para o meio, além de K, Mg, Na, Mn e Fe liberando uma carga total de aproximadamente  $1 \text{ mmol g}^{-1}$ . Apesar da concentração de Fe e Cr estar elevada na torta de nabo, a sua liberação para o meio aquoso não foi controlada durante os ensaios de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , não sendo possível afirmar se houve liberação destes íons para o meio.



### 5.1.1.3. Determinação do teor de fibras

A determinação do teor de fibras dos materiais *in natura* foi realizada a fim de caracterizar esses materiais adsorventes quanto ao teor de celulose, hemicelulose, lignina e proteína e os resultados obtidos são apresentados na Figura 11. Foram determinados o teor fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA) e fibra bruta (FB). O valor de hemicelulose (HE) foi obtido por diferença (FDN-FDA).



**Legenda:** FDA: fibra em detergente ácido; FDN: Fibra em detergente neutro; FB: Fibra bruta; HE: Hemicelulose.

**Figura 11.** Teor de fibras das tortas *in natura* de nabo forrageiro, pinhão manso, mamona, girassol, pequi e tremoço.

A determinação de fibra bruta fornece informações sobre o teor lignocelulósico, pois mais de 90% da FB é constituída de celulose e lignina, sendo a maior fração a da celulose. Observa-se na Figura 11 que os maiores teores de FB foram apresentados pelas tortas de pequi, pinhão manso e girassol, variando de 36,0 a 40,4 %. As tortas de girassol,

pequi e pinhão-manso apresentaram também os maiores teores de FDN (celulose + lignina + hemicelulose) iguais a 49,7 %, 55,2 % e 50,9 %, respectivamente, e de FDA (celulose + lignina), indicando que possuem os maiores teores de celulose, hemicelulose e lignina, e apresentam potencial para serem bons adsorventes de metais.

Pode-se observar que, dentre as oleaginosas estudadas, a torta de girassol é a mais rica em HE (15%), seguida pela torta de mamona (11%). Resultados semelhantes na literatura foram verificados para o girassol<sup>89</sup>, pinhão<sup>39; 48; 187</sup>, entre outros<sup>4; 42; 65</sup>. Para se ter uma informação mais exata sobre o teor de celulose e lignina das oleaginosas, torna-se necessária a determinação direta de cada uma dessas frações.

#### 5.1.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de facilitar a compreensão das características da estabilidade térmica das tortas de oleaginosas *in natura*, realizou-se análise de TGA, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e algumas considerações devem ser feitas. A termogravimetria (TGA) é uma técnica para determinação da taxa de decomposição de substâncias pela medida da massa em função da temperatura<sup>188</sup>. Assim a composição do produto final da análise de uma determinada substância pode ser relacionada com a temperatura de decomposição e duração do aquecimento<sup>189</sup>. A perda de massa pode ser relacionada a fenômenos como desidratação, decomposição, sublimação etc., e são aplicáveis a diferentes estudos: decomposição térmica de carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, minerais, entre outros<sup>188</sup>. Em materiais orgânicos é utilizada, principalmente, quando se deseja avaliar sua estabilidade térmica e oxidativa.

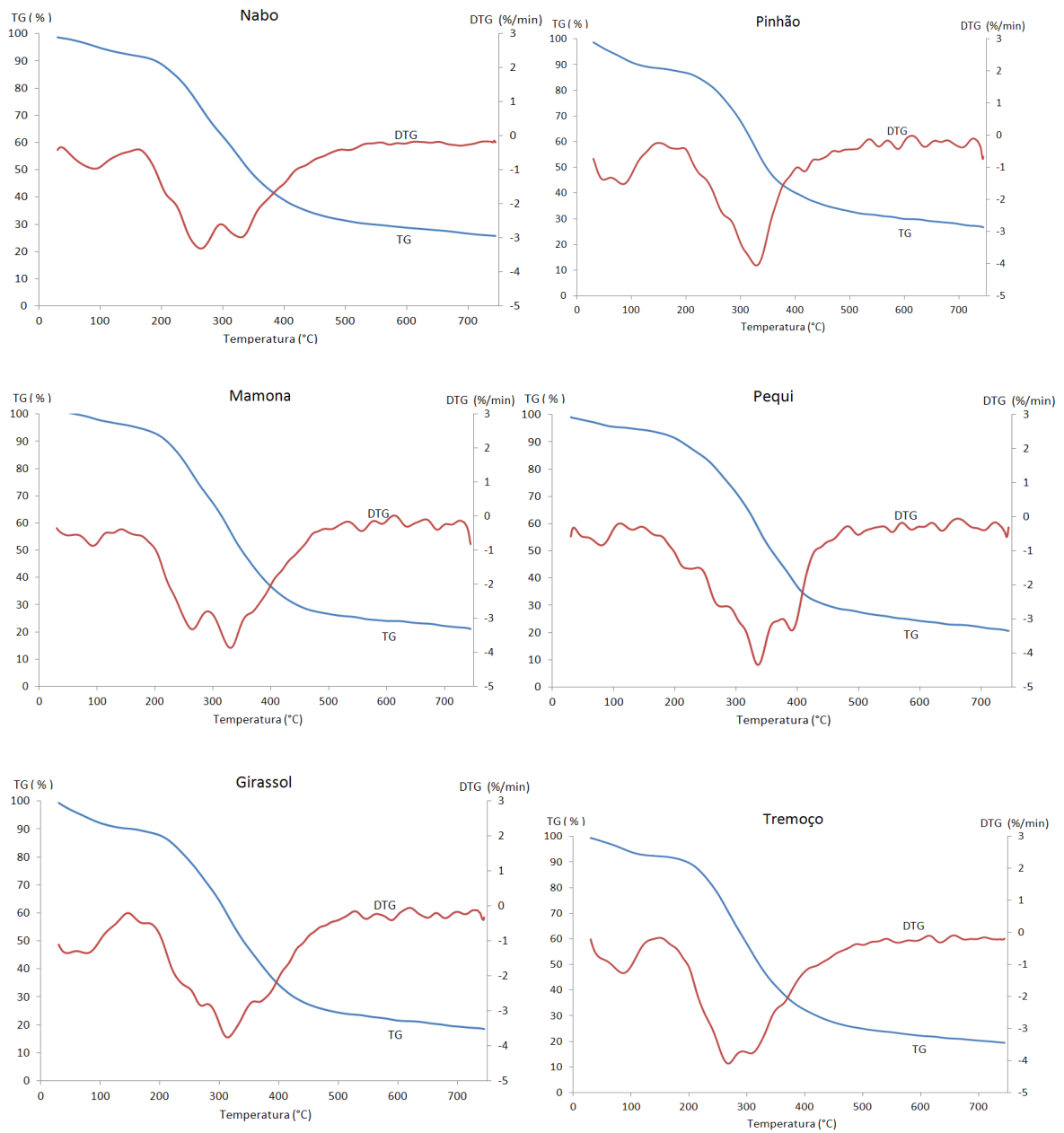
As curvas termogravimétricas (TGA e DTG) dos adsorventes *in natura* estão representadas individualmente na Figura 12. Para facilitar a comparação entre eles, as curvas TGA de todos os materiais foram plotadas também em um mesmo gráfico (Figura 13). De forma geral, o perfil da curva TGA obtida para as tortas de oleaginosas *in natura* é descrito na Tabela 10 e é tipicamente aquele observado em materiais lignocelulósicos<sup>162; 163</sup> apresentando uma decomposição semelhante em quatro estágios que estão relacionados

mais ao efeito térmico propriamente dito do que ao efeito reacional, já que foram realizadas em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

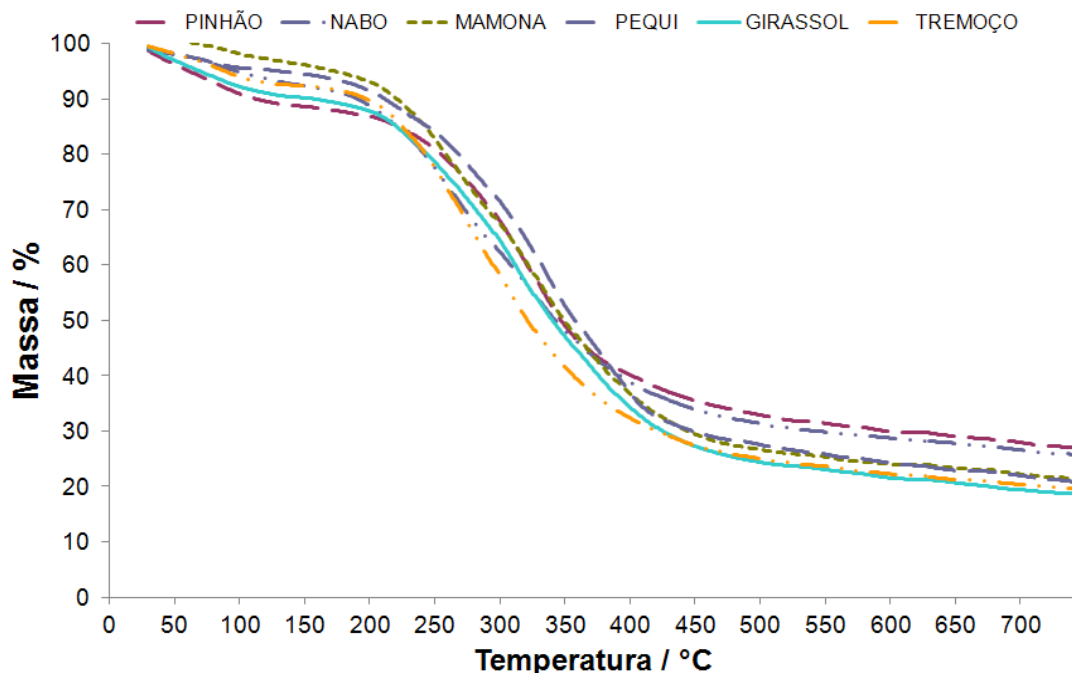
**Tabela 10.** Características principais do perfil da curva TGA obtida para as tortas IN

<b>Estágios</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>T (° C)</b>	<b>Características*</b>
1º estágio	4-11	25-150	Fase de pré-aquecimento: perda de água superficial.
2º estágio	40-50	150-300	Pirólise da matéria orgânica volátil (hemicelulose e extrativos como proteínas, açúcares, lipídeos e pectina). Decomposição da hemicelulose completa-se até 350 °C.
3º estágio		275-350	Pirólise da matéria orgânica volátil (celulose, hemicelulose e extrativos como proteínas, açúcares, lipídeos e pectina). Decomposição da celulose entre 275-350 °C.
4º estágio	8-9 18-26	350-745 745	Decomposição da lignina. Presença de resíduos (possivelmente carbono fixo, minerais e sílica).

\*88



**Figura 12.** Curvas de TGA-DTG sob atmosfera de  $N_2$  dos diferentes tipos de tortas de oleaginosas *in natura*.



**Figura 13.** Curvas de TGA sob atmosfera de  $N_2$  das tortas de oleaginosas *in natura*.

As curvas TGA e DTG para as tortas de nabo, pinhão, mamona, pequi, girassol e tremoço foram semelhantes em diversos pontos (Figura 14), diferenciando-se entre si na porcentagem da perda de massa. As seis curvas apresentaram, de modo geral, quatro estágios de perda de massa. O primeiro, com temperatura máxima entre 80-90 °C é atribuído à perda de umidade das tortas de oleaginosas, sendo maior para as tortas de pinhão manso e girassol. No segundo estágio, entre 150-300 °C, com temperatura máxima em torno de 270 °C é atribuído principalmente à decomposição da hemicelulose, e o terceiro, entre 275-350 °C, com temperatura máxima em torno de 330 °C pode ser atribuído principalmente à decomposição da celulose e o quarto à degradação lenta da lignina, em torno de 370 °C. Os picos indicam que, em cerca de 270 e 330 °C as velocidades de decomposição das tortas de oleaginosas analisadas são máximas. O resíduo a 745 °C é cerca de 18 % e pode estar relacionada à granulometria do material enviado para análise de TGA.

Esses estágios de perda de massa são compatíveis com os estudos de Sricharoenchaikul *et al.* (2008 e 2009) com torta de pinhão manso e de Zabaniotou *et al.* (2008) com sabugos de milho e caroços de azeitona<sup>39; 88; 187</sup>. Analisando resíduos de pinhão manso Sricharoenchaikul *et al.* (2009) verificaram, sob atmosfera inerte, que a

decomposição térmica da hemicelulose e celulose ocorreu em duas etapas, sendo a primeira entre 150-300 °C e a segunda entre 275-350 °C, e em temperaturas maiores a degradação da lignina apresentou uma decomposição gradual ao longo de um grande intervalo de temperatura (300 - 1000°C) <sup>187</sup>.

Observa-se que, de forma geral, as tortas IN de mamona, pequi, tremoço e girassol apresentaram perfis semelhantes e obtiveram as maiores perdas de massa (mais de 70 %) seguidas das tortas IN de nabo (58%) e pinhão (53%), que apresentaram um maior resíduo final na análise TGA (cerca de 26 e 27 %, respectivamente). Isto demonstra a potencialidade do Nabo e do Pinhão Manso de oferecerem maior quantidade de resíduo sólido (carbono fixo + cinzas) para a produção de carvão. Esses materiais também apresentaram na análise química por FRX um maior teor de compostos inorgânicos em suas composições, como Ca, K, S, Fe, Zn e Sr, o que pode explicar a maior quantidade de resíduos encontrados nessas amostras em relação à dos outros materiais (cerca de 20%).

#### **5.1.1.5. Análise por FTIR**

As análises por FTIR foram utilizadas para identificar grupos funcionais característicos na superfície dos adsorventes e detectar alterações na frequência vibracional de grupos químicos envolvidos no processo de adsorção de íons metálicos. Para facilitar a discussão, os espectros de infravermelho obtidos para os adsorventes *in natura* serão apresentados juntamente com aqueles obtidos após as modificações químicas.

#### **5.1.2. Otimização do processo de adsorção**

Para avaliar se o teor de gordura presente nas tortas interferiria na capacidade adsorptiva, foi realizada a extração lipídica com mistura clorofórmio-metanol (2:1) e os adsorventes obtidos sem fração lipídica (SFL) foram submetidos a ensaios adsorptivos de Cd<sup>2+</sup> em meio aquoso. Assim, os estudos iniciais para avaliar a capacidade de remoção de

$\text{Cd}^{2+}$  do meio aquoso foram realizados com os materiais *in natura* e sem fração lipídica (SFL) preparados a partir das tortas de nabo forrageiro, pinhão manso e tremoço, obtidas no início desse trabalho. Como os resultados da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelo material SFL não foram promissores, os experimentos seguintes foram realizados com os materiais *in natura*. Para identificar as variáveis significativas no processo de adsorção, foram realizados ensaios univariados.

Foi avaliado o efeito do pH (3,0 e 7,0), concentração do adsorvente (0,5, 1,0 e 1,5 g L<sup>-1</sup>) e tempo de agitação (30, 60 e 90 min) na eficiência de remoção do  $\text{Cd}^{2+}$  do meio aquoso pelos materiais *in natura* obtidos a partir das tortas de nabo forrageiro e pinhão manso. Os resultados indicaram que para ambos os adsorventes IN, o maior tempo de agitação (90 min), a menor concentração de adsorvente (0,5 g L<sup>-1</sup>) e o maior pH (pH 7,0) contribuíram para uma maior capacidade adsortiva de  $\text{Cd}^{2+}$  por esses materiais (10 mg L<sup>-1</sup>).

A partir desses resultados, a capacidade de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelos materiais IN foi otimizada empregando um maior tempo de agitação. Diante da grande quantidade das tortas que são geradas e dispostas no meio ambiente, a concentração de adsorvente não foi otimizada usando valores inferiores aos testados por representarem uma concentração baixa de adsorvente a ser empregada nos tratamentos de efluentes contaminados com metais.

Nas condições avaliadas anteriormente, as tortas *in natura* de nabo forrageiro e pinhão manso foram capazes de remover do meio aquoso  $0,072 \pm 0,001$  mg  $\text{Cd}^{2+}$  (qe: 5,8 mg g<sup>-1</sup>) e  $0,064 \pm 0,001$  mg  $\text{Cd}^{2+}$  (qe: 5,0 mg g<sup>-1</sup>), respectivamente. Apesar do resultado da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  obtido com a torta de nabo *in natura* ser superior a de alguns trabalhos na literatura<sup>15; 19</sup>, o valor ainda é pequeno para os fins pretendidos e, a partir disso, estudos adicionais foram realizados com tortas modificadas quimicamente para aumentar a quantidade de sítios ativos e assim aumentar a capacidade adsortiva de íons metálicos.

## PARTE 2

### 5.2. Adsorventes quimicamente modificados

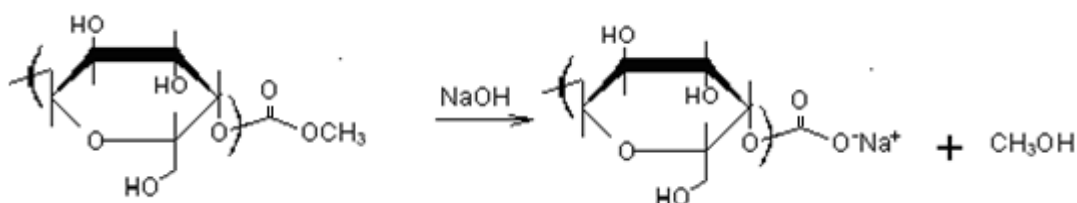
#### 5.2.1. Modificação química

As modificações químicas realizadas nas tortas *in natura* de nabo forrageiro, pinhão manso, mamona, girassol, tremoço e pequi visaram melhorar a capacidade adsortiva de íons metálicos, principalmente  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , uma vez que as tortas de nabo forrageiro IN e pinhão manso IN apresentaram uma capacidade de remoção pequena para o objetivo deste trabalho. Tratamentos químicos realizados em resíduos de origem vegetal podem aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos, pois as fibras lignocelulósicas são hidrofílicas e polares<sup>19; 44; 135; 168</sup>. Os teores de celulose e lignina apesar de não terem sido determinados diretamente, foram mensurados pelos teores de FDA, FDN, FB e por dados obtidos na literatura<sup>168</sup>.

Os agentes modificadores hidróxido de sódio e ácido cítrico foram selecionados por apresentarem baixa toxicidade, baixo custo, fácil procedimento de modificação e por serem comumente usados na literatura para aumentar a capacidade adsortiva de metais por agrosíduos gerando bons resultados<sup>135; 146</sup>.

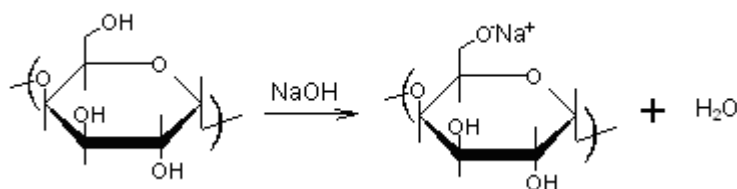
A modificação química das tortas de oleaginosas com NaOH e ácido cítrico foi realizada em duas etapas: primeiramente com NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup> e, em seguida, com ácido cítrico 0,6 molL<sup>-1</sup> seguindo os procedimentos propostos por Lu *et al.* (2009)<sup>44</sup> e Wartelle e Marshall (2000)<sup>168</sup>. A reação com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> é denominada hidrólise ou saponificação alcalina, e visa converter grupos ésteres (alifáticos ou aromáticos) presentes na estrutura dos constituintes lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose) em grupos carboxílicos, pela formação de sais orgânicos, os quais dissociam-se em íons carboxilatos que apresentam afinidade por cátions metálicos (Equação 14).





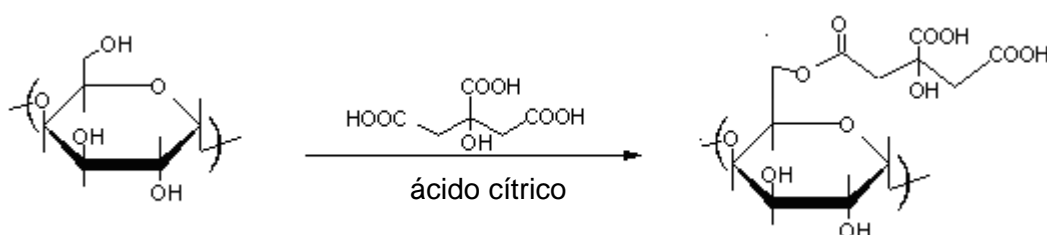
(Equação 14)

Além disso, a reação com NaOH 0,1 mol L<sup>-10</sup> converte grupos funcionais que contém H<sup>+</sup> (como, por exemplo, ácidos carboxílicos e fenóis) em sais orgânicos, pela introdução de Na<sup>+</sup> em sua molécula (Equação 15). Em meio aquoso os ácidos carboxílicos e os sais orgânicos dissociam e reagem mais facilmente com íons metálicos em solução <sup>44</sup>. São apresentadas a seguir as possíveis reações entre grupos funcionais das tortas de oleaginosas e a solução de NaOH:



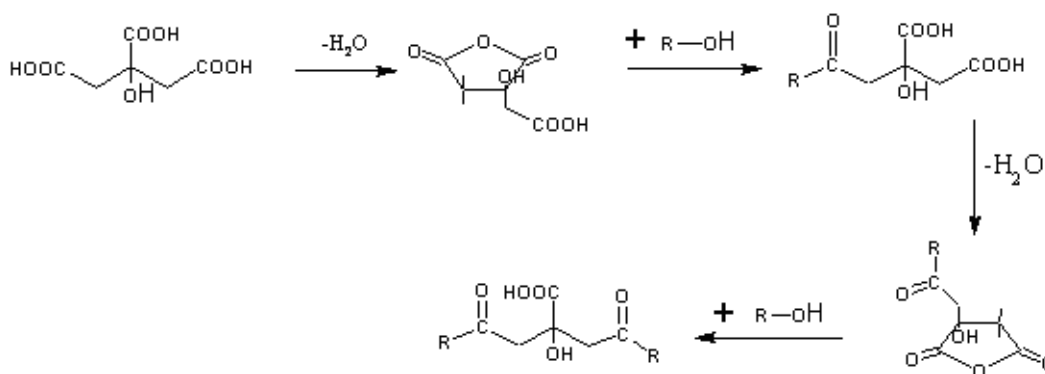
(Equação 15)

O tratamento químico com ácido cítrico teve também como objetivo principal, aumentar o número de sítios de ácidos carboxílicos (R-COOH) pela esterificação de grupos hidroxilas (R-OH) presentes na superfície das tortas de oleaginosas (Equação 16). Vale salientar que outros grupos funcionais porventura presentes e passíveis de esterificação não são significativos nas fibras lignocelulósicas.



(Equação 16)

De fato, os principais grupos funcionais susceptíveis à esterificação na superfície dos materiais lignocelulósicos são as hidroxilas presentes na celulose, na hemicelulose e até na lignina; nesse caso a esterificação das hidroxilas fenólicas é mais difícil, mas é possível usando anidridos ácidos. Ressalta-se que o tratamento com ácido cítrico seguido de aquecimento do sistema leva à formação de anidrido ácido que reage com as hidroxilas da matriz celulósica (R) formando carboxilatos em sua superfície (Equação 17). Como a esterificação realizada não foi específica acredita-se que todas as hidroxilas podem ter sido atacadas.



(Equação 17)

A Equação 17 mostra que o mecanismo de modificação de ácido cítrico pela formação de anidrido de ácido ocorre em duas etapas. A primeira envolve a formação de um anidrido interno reativo entre dois grupos adjacentes de ácido carboxílico da molécula do ácido cítrico resultando na perda de uma molécula de água. Na segunda etapa, o anidrido reage com um grupo hidroxila da celulose ou lignina, por exemplo, para formar uma ligação éster entre os dois substratos (ácido cítrico e celulose, por exemplo), sendo que ainda permanecem dois grupos de ácidos carboxílicos na molécula de ácido cítrico. Assim, cada molécula de ácido cítrico apresenta dois locais potencialmente disponíveis para a adsorção de cátions metálicos se a reação termoquímica não avançar ainda mais. Se a reação ocorrer sob temperatura suficientemente elevada ( $\sim 120\text{-}130^\circ\text{C}$ ) e sob um tempo de reação suficiente (2-6 h), um segundo ácido carboxílico da molécula do ácido cítrico pode constituir um novo vínculo com a celulose e formar reticulações<sup>155 190</sup>. O tratamento aplicado nas oleaginosas seguiu as condições mais suaves, pois ocorreu a  $120^\circ\text{C}$  por 120 min, o que pode ter permitido a inclusão de um maior número de ácidos carboxílicos sobre a superfície dos materiais lignocelulósicos. Quanto maior a eficiência da reação termoquímica, maior será o grau de formação de grupos carboxílicos na superfície do adsorvente<sup>168</sup>. Em suma, a

modificação termoquímica com ácido cítrico teve a finalidade principal de aumentar o número de grupos carboxílicos na superfície da celulose visando ao aumento da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . O grupo carboxílico quando ionizado forma o íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) que é capaz de realizar interações eletrostáticas com cátions metálicos como  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e adsorvê-los.

Para verificar a inclusão de ésteres e ácidos carboxílicos sobre a superfície dos materiais adsorventes usou-se a técnica de FTIR para indicar a presença desses grupos funcionais. A determinação do número de grupos carboxilatos foi obtida por TP devido às propriedades ácido-base dessa espécie. As características texturais apresentadas pelos materiais modificados foram analisadas por SEM-EDS.

## **5.2.2. Caracterização físico-química**

### **5.2.2.2. FTIR**

Os espectros de FTIR da celulose, hemicelulose e lignina apresentam grupos funcionais característicos que estão descritos na Tabela 11 <sup>191; 192</sup>.

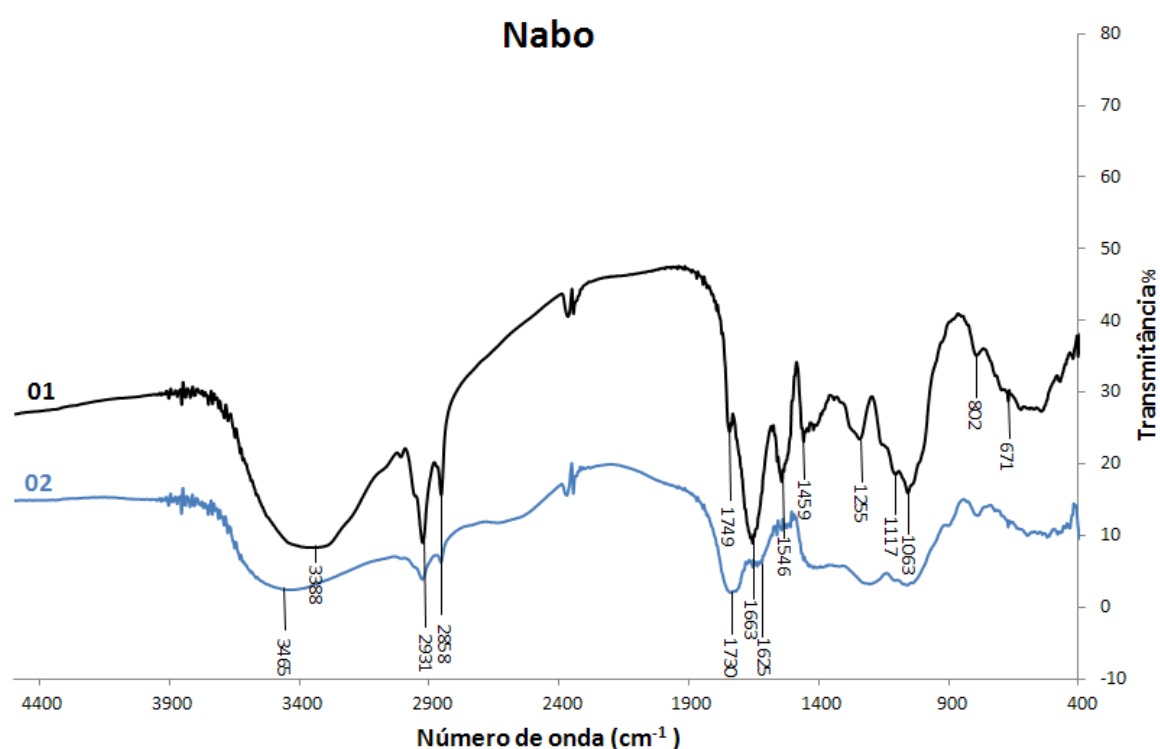
**Tabela 11.** Atribuições de bandas de absorção no IV de materiais lignocelulósicos\*

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Banda de absorção</b>
3600-3100	Estiramento –OH de álcool e de fenol, de N-H, de água adsorvida e estiramento OH da celulose
3000-2850	Estiramento C-H dos alcanos de carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina
2939-2931	Estiramento CH <sub>2</sub>
2374-2376	CO <sub>2</sub> adsorvido ou presente no momento da análise
	<i>Estiramento da carbonila dos compostos acila:</i>
1850-1800 e 1790-1740	Anidrido alifático
1830-1780 e 1770-1730	Anidrido aromático
1750-1680	Ácidos carboxílicos
1739-1736	Estiramento C=O não conjugada da hemicelulose
1750-1735 e 1730-1715 (1749-1747)	Ésteres (Ésteres de lignina)
1690-1630	Amidas
1660-1650	Estiramento de C=O do acetil e grupos amino (C=N) e vibração de deformação de água adsorvida
1656-1650	Estiramento C=O conjugada da celulose e deformação HOH de água absorvida
1640-1636	Deformação OH
1610 (1650-1550)	Estiramento de C=O de sal de ácido carboxílico
1630-1540	Deformação axial de íons carboxilatos (COO <sup>-</sup> )
1604-1601	Estiramento C=C de anel aromático da lignina;
1526	Vibrações do anel fenol da lignina
1512-1508	Estiramento C=C de anel aromático da lignina
1466-1460	Deformação CH da lignina e carboidratos
1459	Vibração do grupo CH
1438	Deformação em –CH <sub>3</sub> e –CH <sub>2</sub>
1433-1425	Deformação CH da lignina e carboidratos
1379-1370	Deformação CH da celulose e hemicelulose
1360-1250	Aminas aromáticas (estiramento C=N)
1337-1320	Deformação CH da celulose e lignina
1318-1316	Deformação CH
1300	Amida II
1280-1273	Estiramento CO das ligninas
1260-1000	Estiramento –CO e ácidos carboxílicos
1263-1249	Estiramento de C=O de lignina
1242-1238	Estiramento C-O de hemicelulose e lignina
1180-1160	Estiramento C-O, C-C com estiramento de C=O do anel aromático e C-O-C de celulose e hemicelulose (1175-1163 cm <sup>-1</sup> );
1105	C=S e C-O-C
1060-1081	Estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C da glicose e C=O da celulose
1032	Banda característica da celulose
1020	Estiramento C-OH
902-900	Deformação CH da celulose
800-671	Vibração de estiramento de n-alcano
898	Característico da beta-glicosídica (hemicelulose)
700-400	Deformação OH
606	Deformação de C-H fora do plano dos aromáticos da lignina

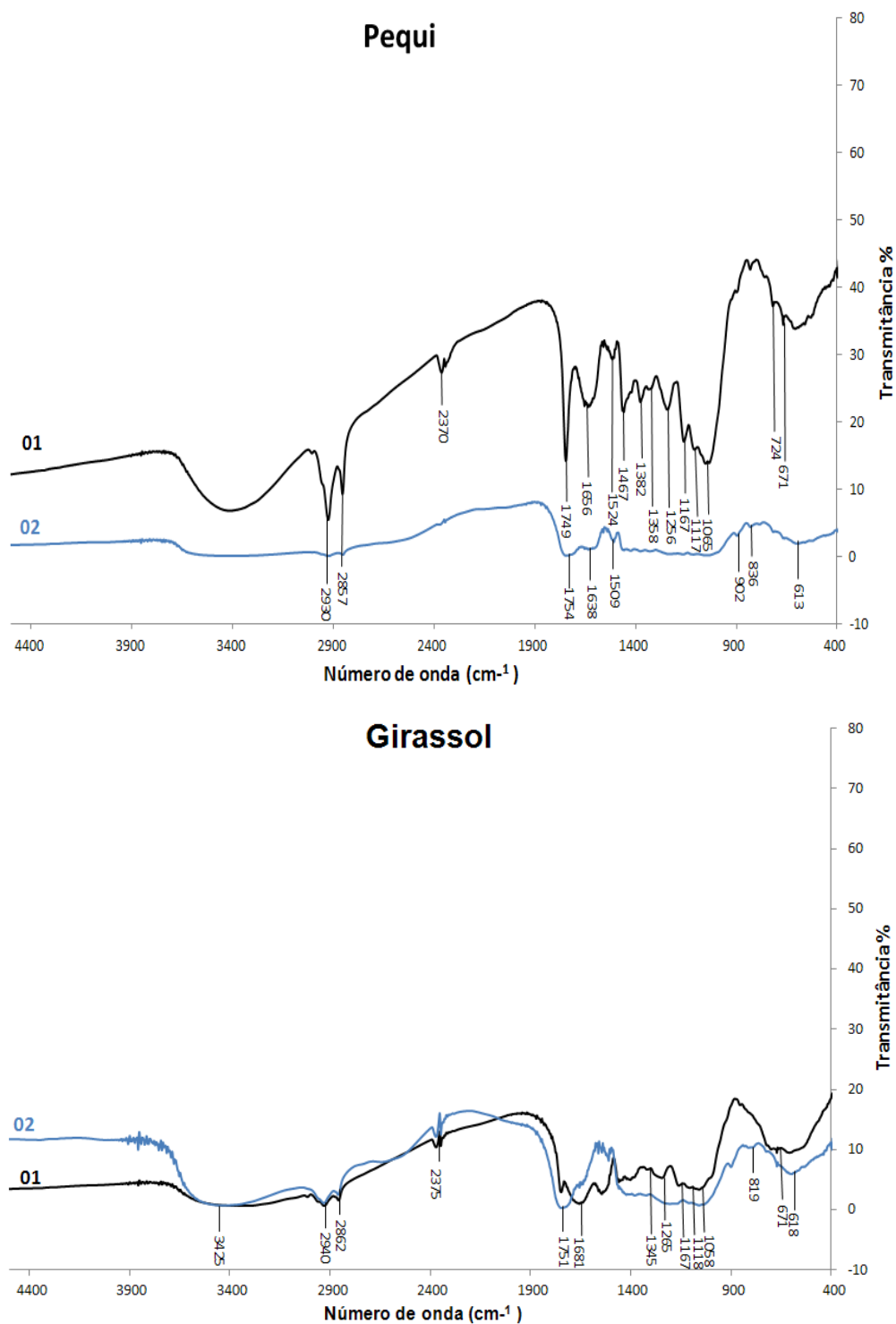
\*Fonte: 44; 121; 191; 192; 193; 194

Os espectros FTIR dos materiais adsorventes *in natura* (01) e quimicamente modificados (02) obtidos a partir das tortas de nabo, pequi e girassol são apresentados nas Figuras 14 e 15. Os espectros das tortas de pinhão manso, tremoço e mamona apresentaram-se muito semelhantes ao da torta de nabo forrageiro e por isso não serão apresentados. Assim, para facilitar a discussão, as diferenças e similaridades serão discutidas de forma geral baseadas nos espectros da torta de nabo forrageiro. Todavia, os espectros de todos os materiais modificados foram reunidos e apresentados na Figura 16.

Pode-se observar nas Figuras 14 e 15 que os espectros dos adsorventes *in natura* apresentaram um perfil bem semelhante com a presença dos mesmos grupos funcionais das estruturas da celulose, lignina, hemicelulose e proteínas. De forma geral, os espectros dos adsorventes modificados apresentam aparecimento ou desaparecimento de diferentes bandas, indicando que alguns grupos funcionais como  $-OH$  e  $-COOH$  foram introduzidos na superfície do adsorvente após modificação química com NaOH e ácido cítrico.



**Figura 14.** Espectros de absorção molecular na região do infravermelho da torta de nabo forrageiro (01) *in natura* e (02) após modificação com NaOH e ácido cítrico.



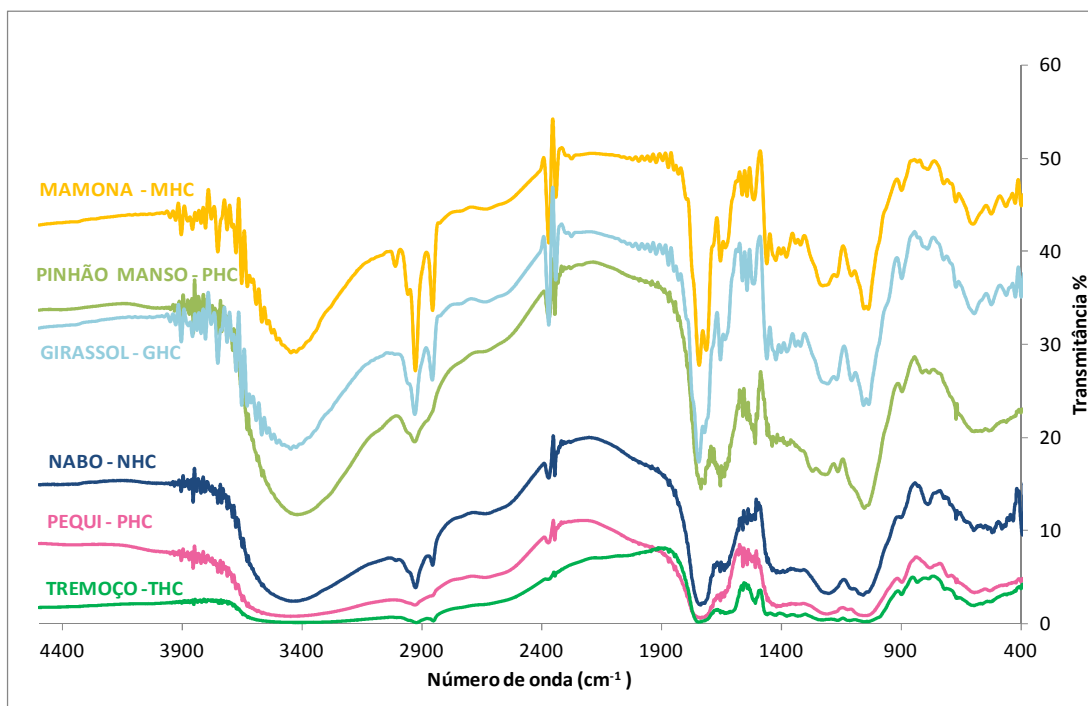
**Figura 15.** Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos materiais *in natura* e modificado por NaOH e ácido cítrico obtidos a partir da torta de pequi e girassol.

De forma geral, os espectros dos adsorventes *in natura* apresentam bandas largas e intensas em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento das hidroxilas dos grupos alcoólicos e fenólicos presentes na estrutura da celulose e lignina, respectivamente <sup>15; 192</sup> e

de  $\text{-NH}$  <sup>191</sup>. As bandas fracas em 2931 e 2858  $\text{cm}^{-1}$  indicam o estiramento de cadeias alifáticas ( $\text{-CH}$ ) <sup>192</sup>. A banda em torno de 1660-1680  $\text{cm}^{-1}$  indica estiramento  $\text{C=O}$  e deformação  $\text{N-H}$  de amidas (provavelmente de ligações peptídicas de proteínas), cujas deformações angulares podem ser visualizadas em 1540-1630  $\text{cm}^{-1}$  <sup>191</sup>. A banda em 1459  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração  $\text{CH}$  ou deformação  $\text{CH}$  da lignina <sup>44</sup>. As bandas presentes em 1255, 1117 e 1065  $\text{cm}^{-1}$  podem indicar estiramento de  $\text{C=O}$  de lignina,  $\text{C-C}$ ,  $\text{C=O}$  da celulose e estiramento  $\text{C-O}$  de éteres, álcoois, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos <sup>191</sup>. Deformações  $\text{C-H}$  da celulose observada em 902  $\text{cm}^{-1}$  e entre 800-671  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de estiramento de  $n$ -alcanos. Diante disso, pode-se concluir que existem hidroxilas, amidas, aminas, carbonilas e grupos carboxílicos nos adsorventes *in natura*.

Nos espectros referentes aos materiais obtidos após modificação química com  $\text{NaOH}$  e ácido cítrico (n° 02) observa-se alargamento da banda de  $\text{-OH}$  em 3465  $\text{cm}^{-1}$ . O aparecimento ou alargamento da banda em torno de 1750  $\text{cm}^{-1}$  no espectro dos materiais modificados correspondem às vibrações de deformação axial de carbonilas de ácidos carboxílicos e ésteres <sup>191</sup>, inferindo a incorporação de ácidos carboxílicos em sua estrutura <sup>44; 150; 195</sup>; esta banda está ausente nos espectros dos adsorventes *in natura*. Observa-se desaparecimento de bandas em 1660  $\text{cm}^{-1}$  (amidas, estiramento  $\text{C=O}$  do acetil e grupos amino ( $\text{C=N}$ )), 1545  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial de íons carboxilatos ( $\text{COO}^-$ )), 1459  $\text{cm}^{-1}$  (vibração do grupo  $\text{CH}$ ), 1245-1260  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de  $\text{C=O}$  de lignina e  $\text{C-O}$  de hemicelulose e lignina) e entre 1169-1117  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{C-O}$  e  $\text{C=O}$  de anel aromático da lignina). Observa-se também alargamento dos picos entre 1500-900  $\text{cm}^{-1}$ . Isso sugere que grupos carboxílicos ( $\text{-COOH}$ ) foram introduzidos na superfície dos adsorventes após o tratamento químico.

A Figura 16 apresenta apenas os espectros de todas os adsorventes modificados quimicamente por  $\text{NaOH}$  e ácido cítrico. Verifica-se que os espectros apresentam características muito semelhantes. Como é mostrado na Figura 19, os grupos carbonila, na região de 1750  $\text{cm}^{-1}$ , não são observados no material *in natura*. A inclusão de grupos carboxílicos e de ésteres na superfície desses adsorventes pode ser confirmada, principalmente, pelo aparecimento de um pico em 1750  $\text{cm}^{-1}$ , após reação com  $\text{NaOH}$  e ácido cítrico. Segundo autores na literatura <sup>143; 151; 195</sup> a presença dessa banda indica a incorporação do ácido cítrico ou de seu éster pelos constituintes lignocelulosicos das tortas.

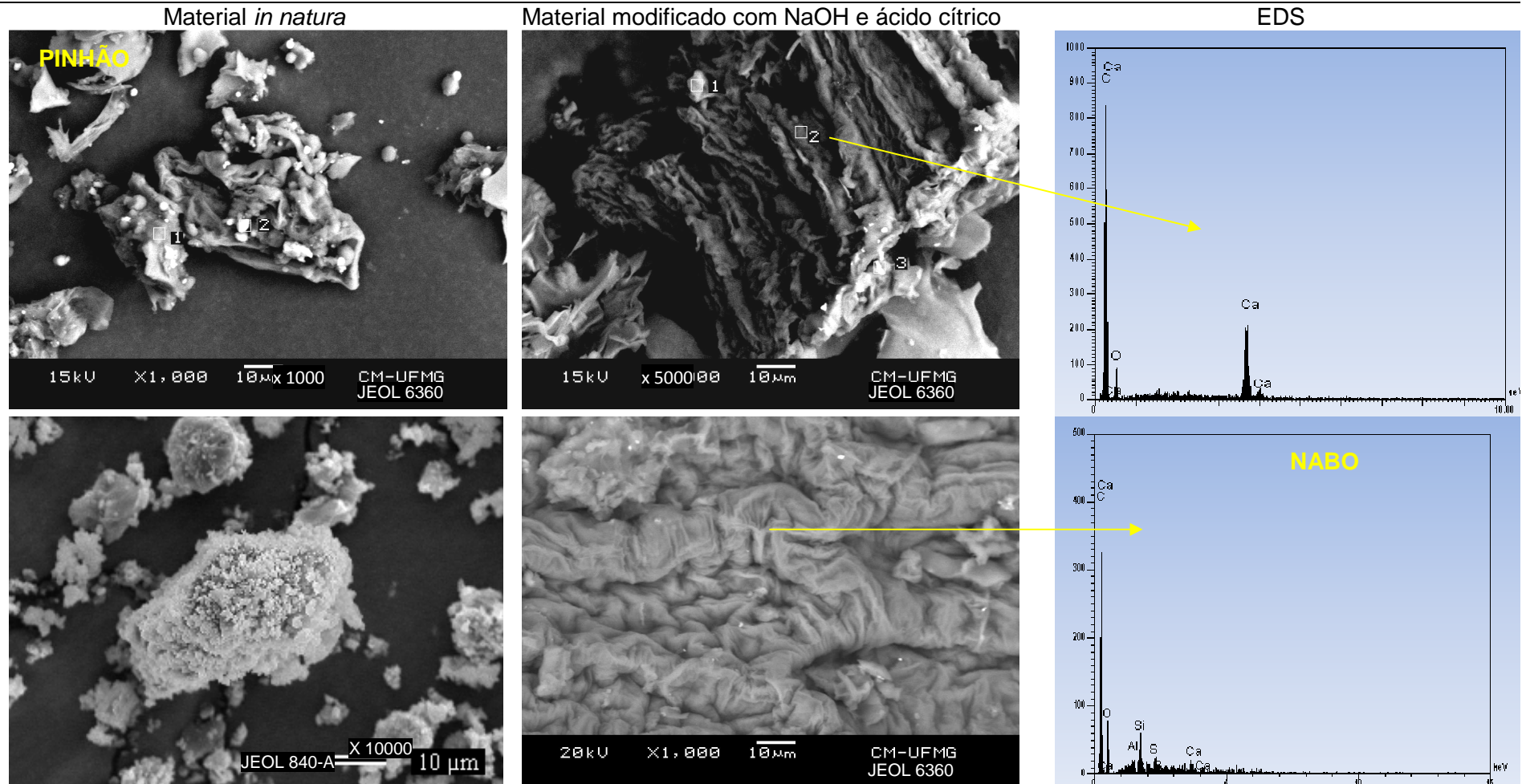


**Figura 16.** Espectros de absorção molecular na região do infravermelho de todas as tortas de oleaginosas modificadas quimicamente por NaOH e ácido cítrico (HC).

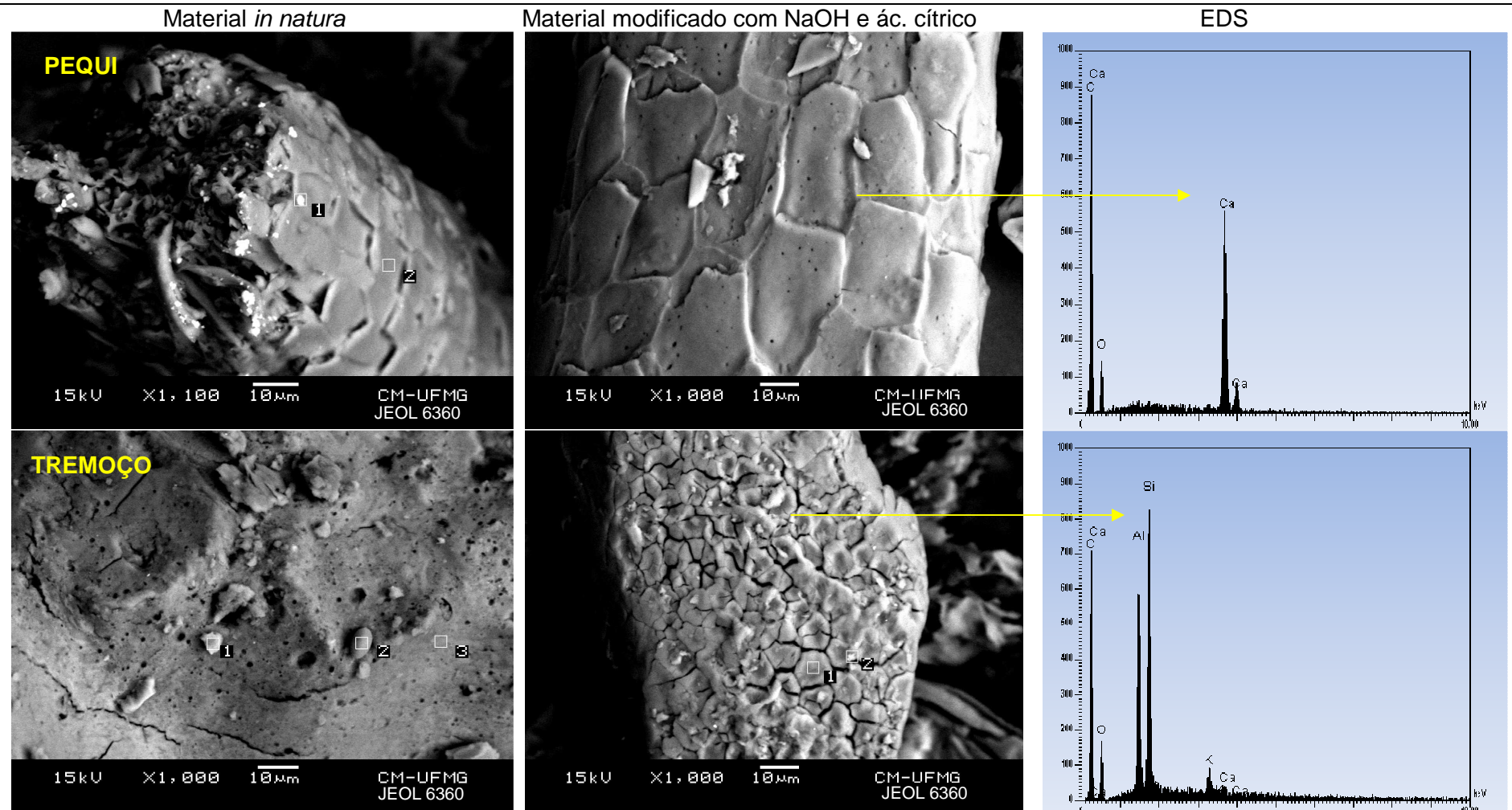
### 5.2.2.1. SEM-EDS

As Figuras 17 a 19 apresentam a morfologia e a textura da superfície dos adsorventes *in natura* (após lavagem com água destilada) e modificados com NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) obtidos das tortas de pinhão manso, nabo forrageiro, pequi, tremoço, mamona e girassol, e analisadas por SEM-EDS. As características dos materiais estão descritas na Tabela 12. As micrografias dos materiais modificados revelam diferenças morfológicas significativas nesses adsorventes após a modificação química. Observa-se que, comparada ao material IN, a superfície dos materiais modificados apresenta maior número de cavidades, poros, nervuras e rugosidade, o que pode contribuir para certos materiais em um aumento da área superficial e, portanto, para o processo de adsorção, potencializando a capacidade de remoção de íons metálicos. Estudos na literatura também verificaram que o material adsorvente após modificação química apresentou maior irregularidade na superfície do adsorvente aumentando a eficiência de remoção adsortiva

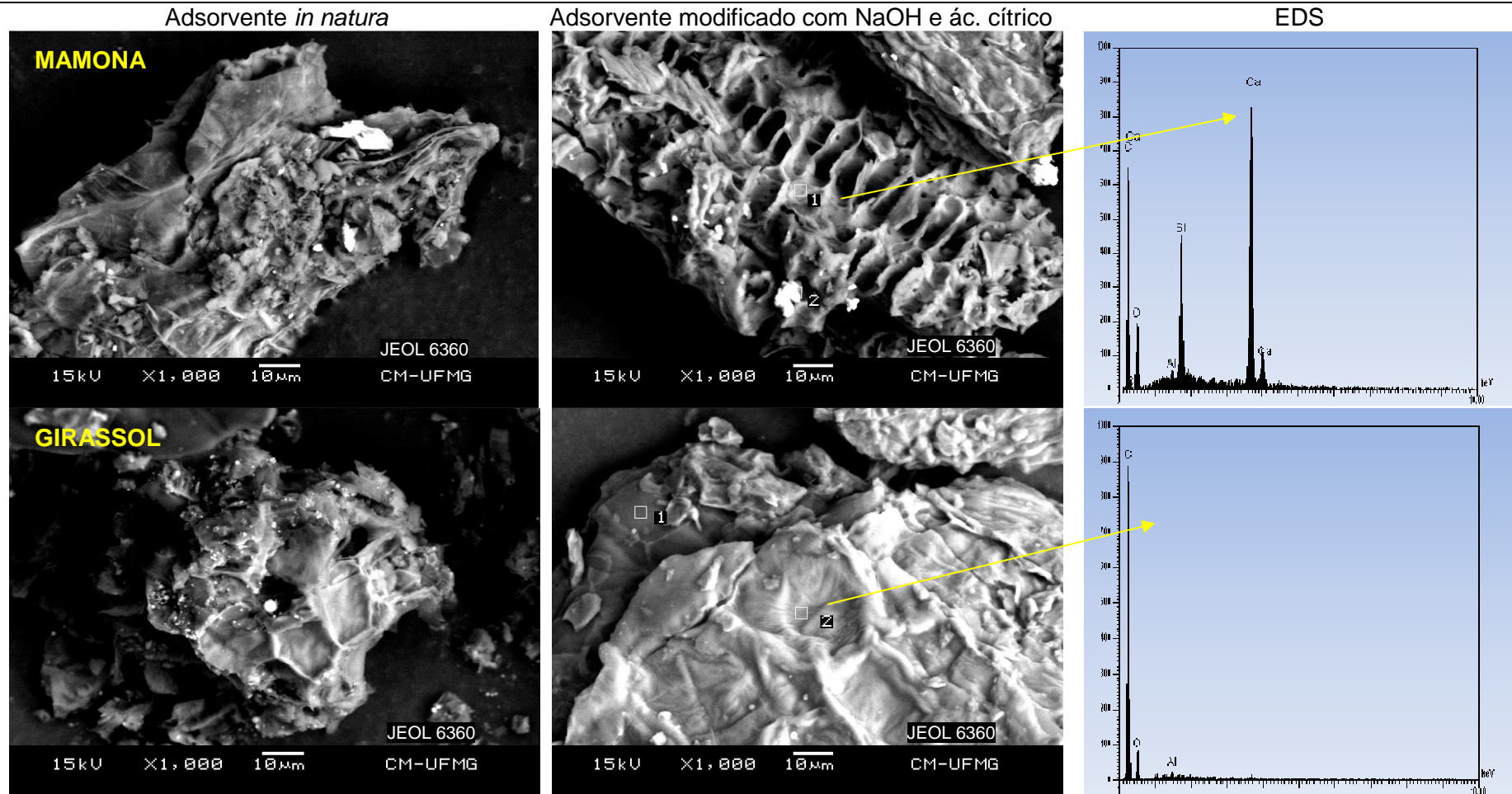




**Figura 17.** Micrografias obtidas por SEM-EDS dos materiais *in natura* (após lavagem com água destilada) e modificados (NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L<sup>-1</sup>) das tortas de pinhão e nabo.



**Figura 18.** Micrografias obtidas por SEM-EDS dos materiais *in natura* e modificados (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L<sup>-1</sup>) das tortas de pequi e tremoço.



**Figura 19.** Micrografias obtidas por SEM-EDS dos materiais *in natura* (após lavagem com água destilada) e modificados (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L<sup>-1</sup>) das tortas de mamona e girassol.

Montanher *et al.* (2009) verificou que a superfície do bagaço de laranja, após modificação química com NaOH, apresentava-se mais irregular sugerindo que o processo de modificação pode atuar também na estrutura externa do adsorvente, contribuindo para um aumento na área superficial e, portanto, para uma maior eficiência adsorptiva<sup>186</sup>. Tarley *et al.* (2004) também observaram que a casca de arroz tratada com solução de NaOH apresentou maior imperfeição na superfície do que o material *in natura*<sup>196</sup>. Os espectros obtidos por EDS mostram a presença de Ca e Si que já estavam presentes na superfície dos materiais modificados.

**Tabela 12.** Análise das características morfológicas dos materiais modificados em relação aos materiais *in natura*

<b>Torta de oleaginosa</b>	<b>Adsorvente <i>in natura</i> após lavagem com água destilada</b>	<b>Adsorvente modificado</b>
Pinhão	Estrutura densa, compacta e fibrosa, com fissuras e superfície irregular e enrugada.	Estrutura com superfície totalmente rugosa com várias cavidades.
Nabo	Material denso, compacto, constituído de várias camadas com partículas em ampla faixa de tamanhos com superfície relativamente lisa e formato irregular.	Superfície bem irregular e enrugada com aspecto de “intestino”
Pequi	Material tubular com superfície coberta de placas agregadas.	Presença de poros.
Tremoço	Material pouco denso com superfície lisa esponjosa com presença de poros.	Material denso com superfície irregular, com ranhuras arredondadas e muitas cavidades.
Mamona	Material fibroso com superfície bem irregular com rugosidades e cavidades.	Material fibroso e superfície irregular folheada de poros grandes e profundos.
Girassol	Material fibroso com superfície irregular e poros grandes e rasos.	Material fibroso com superfície irregular contendo poros de tamanhos maiores e nervuras.

### 5.2.3. Estudos de adsorção com tortas modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico

A fim de aumentar a eficiência dos materiais para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  optou-se por realizar a modificação química das tortas de oleaginosas primeiramente com NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  nas mesmas condições utilizadas em estudos encontrados na literatura<sup>44; 135; 151; 167; 168; 176; 195</sup>. Estes autores verificaram aumento da capacidade adsortiva de materiais lignocelulósicos após serem modificados quimicamente.

As tortas *in natura* de nabo forrageiro e pinhão manso foram selecionadas para os primeiros estudos de adsorção com materiais modificados. A eficiência desses materiais como adsorventes de íons  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas foi avaliada pela otimização das condições de adsorção em batelada usando-se um planejamento fracionário  $2^{5-2}$ . Para obter um melhor desempenho, as variáveis avaliadas neste estudo foram tipo de material (*in natura* ou modificado), concentração de adsorvente ( $0,5$  e  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), pH do meio ( $4,5$  e  $5,5$ ), tamanho de partículas ( $<300 \mu\text{m}$  e  $300-600 \mu\text{m}$ ) e tempo de agitação ( $60$  e  $120 \text{ min}$ ). As condições utilizadas e a capacidade adsortiva obtida em cada experimento são apresentadas na Tabela 13.

A massa de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvida em cada experimento foi utilizada como variável resposta e os gráficos de Pareto (Figura 20) foram obtidos.

**Tabela 13.** Resultados do planejamento fracionário 2<sup>5-2</sup> para adsorção de Cd<sup>2+</sup> pelas tortas de nabo forrageiro e pinhão manso *in natura* e quimicamente modificadas

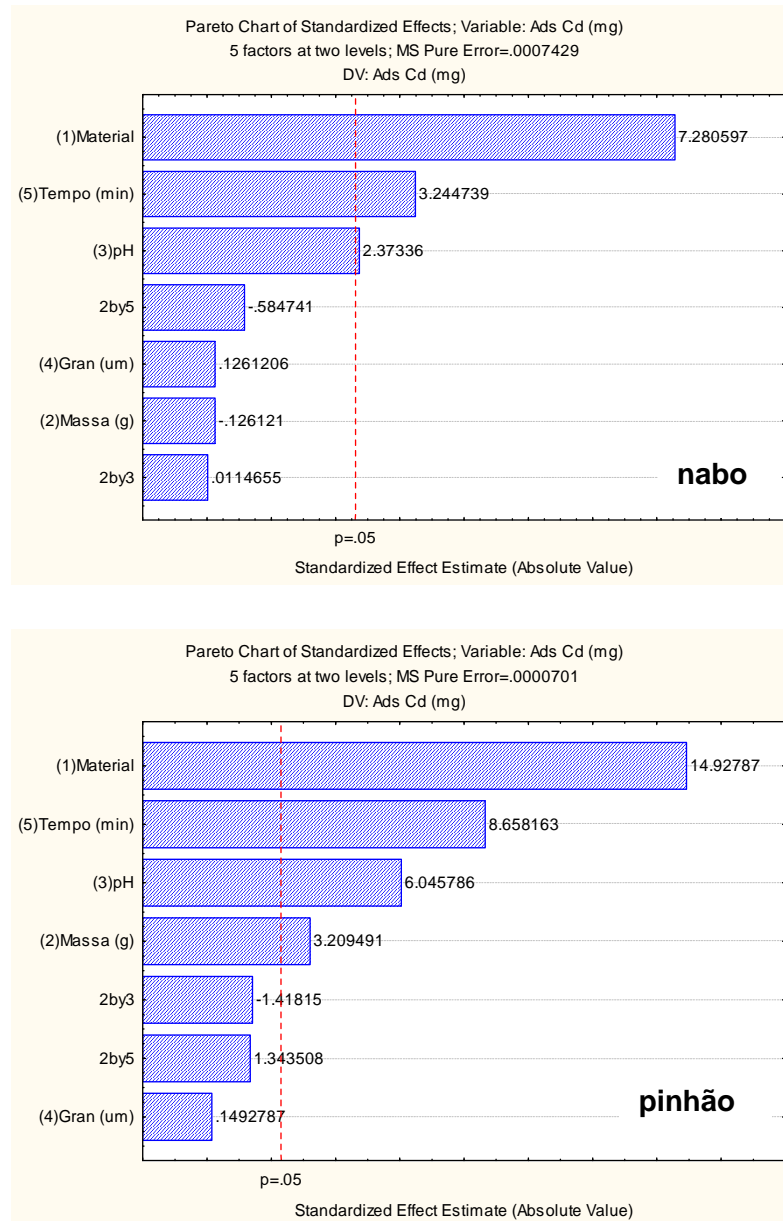
Exp	Rep.	Material	m* (g)	pH**	Granul. (µm)	t (min)	qe pinhão (mg g <sup>-1</sup> )	qe nabo (mg g <sup>-1</sup> )
1	1	<i>in natura</i>	0,0125	4,5	300-600	120	0,6	4,0
2	1	modificado	0,0125	4,5	<300	60	3,2	7,2
3	1	<i>in natura</i>	0,0250	4,5	<300	120	1,4	1,1
4	1	modificado	0,0250	4,5	300-600	60	1,8	3,3
5	1	<i>in natura</i>	0,0125	5,5	300-600	60	0,9	1,8
6	1	modificado	0,0125	5,5	<300	120	8,4	11,2
7	1	<i>in natura</i>	0,0250	5,5	<300	60	0,4	1,1
8	1	modificado	0,0250	5,5	300-600	120	4,0	8,0
1	2	<i>in natura</i>	0,0125	4,5	300-600	120	0,5	1,7
2	2	modificado	0,0125	4,5	<300	60	3,1	6,3
3	2	<i>in natura</i>	0,0250	4,5	<300	120	1,2	1,1
4	2	modificado	0,0250	4,5	300-600	60	2,4	3,8
5	2	<i>in natura</i>	0,0125	5,5	300-600	60	0,3	0,7
6	2	modificado	0,0125	5,5	<300	120	7,8	15,8
7	2	<i>in natura</i>	0,0250	5,5	<300	60	0,4	0,8
8	2	modificado	0,0250	5,5	300-600	120	5,1	4,6

\* Massa de adsorvente em 25 mL de solução aquosa (0,0125 g / 25 mL = 0,5 g L<sup>-1</sup>; 0,0250 g / 25 mL = 1,0 g L<sup>-1</sup>).

\*\* Meio tamponado com tampão acetato.

Pela Figura 20 observa-se que as variáveis que contribuíram para aumentar a capacidade de adsorção da torta de nabo forrageiro e da torta de pinhão manso foram similares.

Observa-se que a capacidade adsortiva das tortas de nabo forrageiro e pinhão manso após modificação química com NaOH e ácido cítrico aumentou significativamente.



**Figura 20.** Gráfico de Pareto – estimativa dos efeitos das principais variáveis envolvidas na remoção de  $Cd^{2+}$  pelas tortas de nabo forrageiro e pinhão manso quimicamente modificadas.

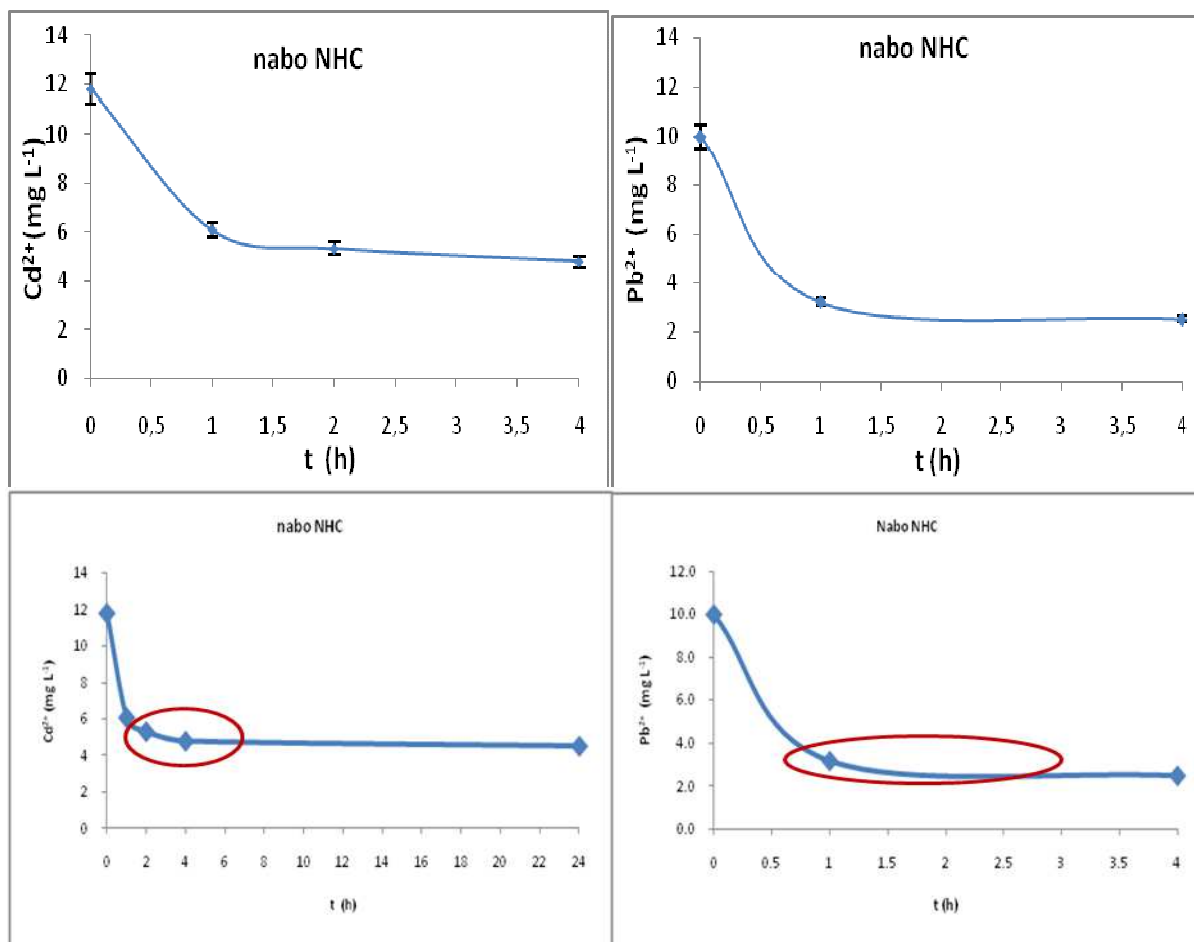
Verifica-se que para ambos os materiais os efeitos da modificação química, do tempo de agitação (t) e do pH do meio foram significativos e positivos, contribuindo para uma melhor resposta adsorptiva. Para o nabo forrageiro, os efeitos do tamanho de partícula e a concentração de adsorvente (massa em 25 mL de solução) não foram significativos. Em relação ao pinhão manso, com exceção do tamanho de partícula, todas as variáveis foram significativas e positivas, favorecendo a obtenção de uma maior capacidade adsorptiva por esse material.

A modificação química foi a variável mais importante neste estudo demonstrando que realmente houve um aumento no número de sítios na superfície do material para interação com os íons metálicos. Dessa forma, a capacidade adsortiva de íons  $\text{Cd}^{2+}$  pelas tortas de pinhão manso e nabo forrageiro foi maior quando se utilizaram os adsorventes modificados quimicamente, no maior tempo de agitação (120 min), em pH 5,5, usando granulometria  $< 300 \mu\text{m}$  e a menor concentração de adsorvente ( $0,0125 \text{ g} / 25 \text{ mL}$ :  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

Dessa forma, as melhores condições obtidas para o tipo de material, concentração de adsorvente e tamanho de partícula foram selecionadas e fixadas na realização dos próximos estudos e o pH do meio e o tempo de agitação foram otimizados univariadamente visando obter uma capacidade adsortiva para  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso ainda melhor. Em paralelo, estudos para avaliar a capacidade adsortiva de  $\text{Pb}^{2+}$  desses materiais foram realizados usando-se as mesmas condições estabelecidas para o  $\text{Cd}^{2+}$ , pois como tratam-se de cátions divalentes, espera-se o mesmo comportamento do adsorvente para esses íons metálicos. Assim, a otimização das condições de adsorção para remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  não foi realizada.

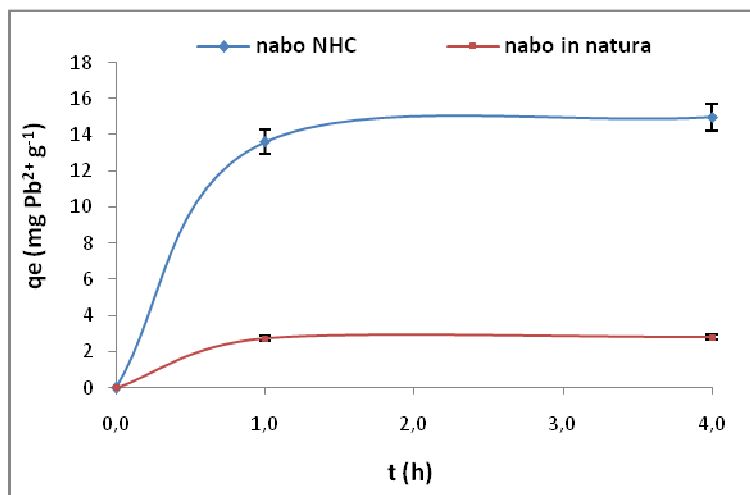
A Figura 21 apresenta o efeito do tempo de agitação na eficiência de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e de  $\text{Pb}^{2+}$  pela torta de nabo forrageiro quimicamente modificada. Para os dois íons, observa-se uma rápida redução da concentração de íon metálico em solução durante os primeiros 60 min, e aos 120 min o equilíbrio é alcançado e após esse tempo não foi observada nenhuma mudança significativa na eficiência de remoção tanto de  $\text{Cd}^{2+}$  como de  $\text{Pb}^{2+}$ . No início do processo adsortivo, um grande número de sítios de ligação está disponível para interagir com o íon metálico, mas após esse período, os sítios remanescentes tornam-se difíceis de serem ocupados devido às forças de repulsão entre os íons adsorvidos na superfície do adsorvente com os íons em solução. Lu *et al.* (2009) também observaram esse comportamento na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  por amostras de grama modificada com ácido cítrico <sup>44</sup>.





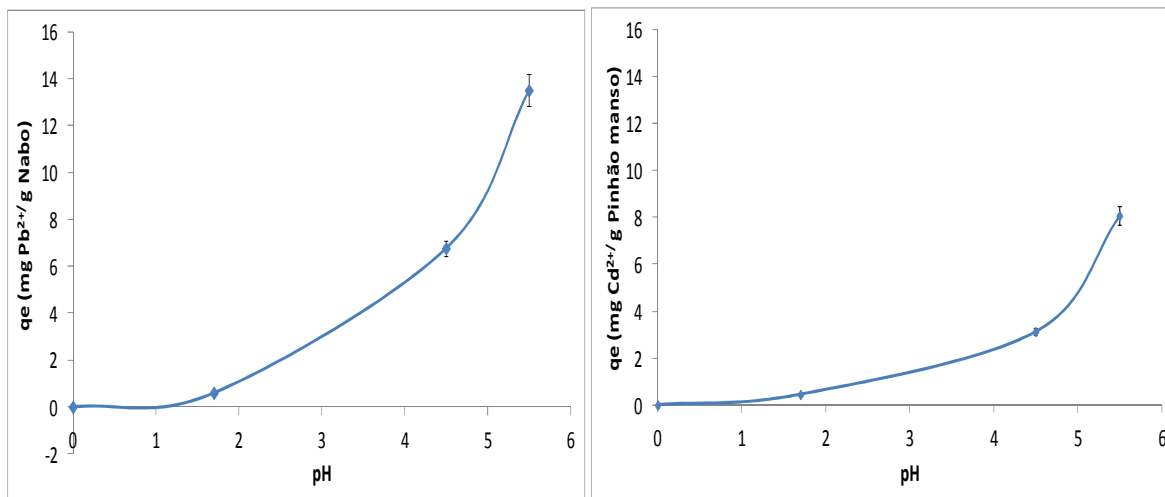
**Figura 21.** Efeito do tempo de agitação na adsorção de Cd<sup>2+</sup> e de Pb<sup>2+</sup> para a torta de nabo modificada quimicamente (NHC) ( $C_{Cd^{2+}}$ : 12 mg L<sup>-1</sup>;  $C_{Pb^{2+}}$ : 10 mg L<sup>-1</sup>;  $C_{adsorvente}$ : 0,5 g L<sup>-1</sup>; granulometria < 300  $\mu$ m; pH<sub>inicial</sub>: 5,5).

A Figura 22 apresenta a capacidade adsortiva da torta de nabo ‘*in natura*’ e modificada quimicamente na remoção de Pb<sup>2+</sup> do meio aquoso. Observa-se que, a modificação química aumentou a capacidade adsortiva do material em cerca de 500%, enquanto a torta de nabo *in natura* adsorveu 2,7 mg Pb<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> o material NHC removeu 13,6 mg Pb<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> nos primeiros 60 minutos.



**Figura 22.** Efeito da modificação química na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  pela torta de nabo forrageiro ( $C_{\text{Pb}^{2+}}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m$ :  $0,0125 \text{ g}$ ;  $V$ :  $25 \text{ mL}$ ; granulometria  $< 300 \mu\text{m}$ ;  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ :  $5,5$ ).

A Figura 23 apresenta o efeito do pH na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  avaliado pelas tortas de nabo forrageiro e pinhão manso modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico. O estudo foi realizado inicialmente na faixa de pH entre pH 1,7 e 5,5, pois o valor de pH 5,5 encontra-se na faixa de pH prevista pela legislação para lançamento de efluentes e previne a formação de hidróxidos insolúveis de íons metálicos. Em pH 1,7 a capacidade adsorptiva da torta de pinhão manso modificada foi cerca de  $0,5 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . Aumentando o pH em 3 unidades a capacidade de adsorção aumentou para  $3,1 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$  e em pH 5,5 para  $8,1 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . Resultados semelhantes aos obtidos para a torta de pinhão foram obtidos pela torta de nabo. Em pH 1,7 a adsorção foi cerca de  $0,6 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . Em pH 4,5 a capacidade de adsorção aumentou para  $6,8 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$  e em pH 5,5 para  $13,5 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . Este efeito do pH no processo de adsorção pode ser explicado da seguinte maneira: em meio muito ácido os íons  $\text{H}^+$  em solução competem pelos sítios de ligação livres do adsorvente, diminuindo a adsorção do íon metálico em solução. Porém, no meio menos ácido, o processo adsorptivo de cátions metálicos foi favorecido.

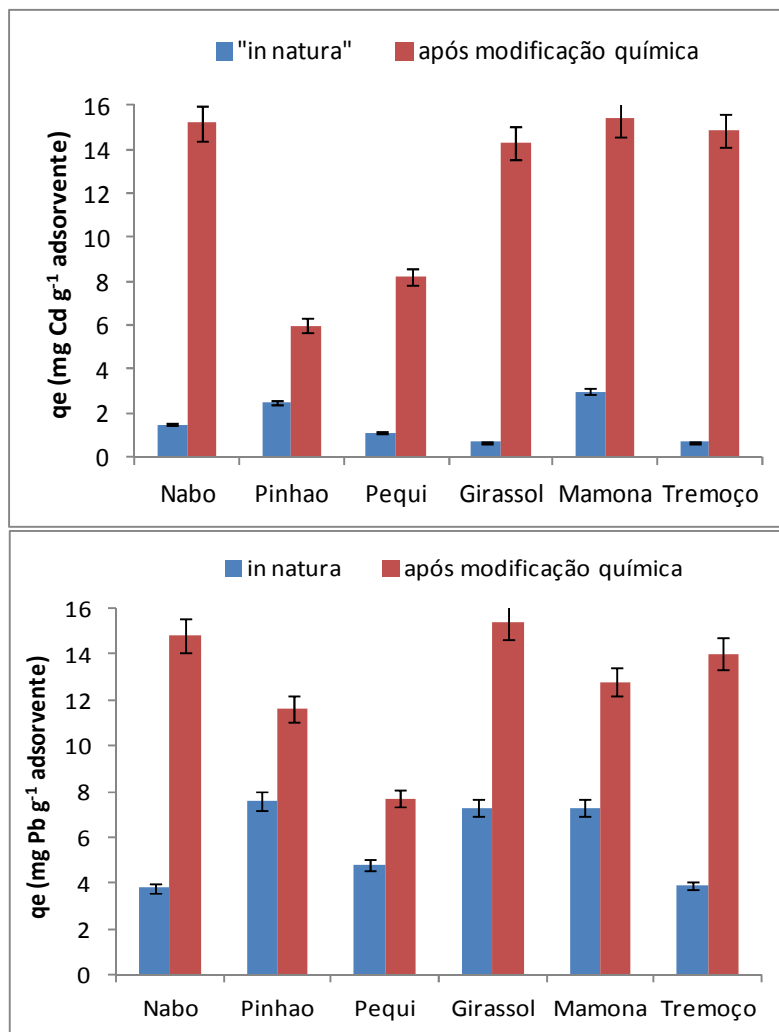


**Figura 23.** Efeito do pH na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela torta de nabo forrageiro e pinhão manso modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico.

Em relação à capacidade de remoção dos adsorventes nesse meio, observa-se que, em pH 5,5, a torta de nabo (NHC) apresentou capacidade adsorptiva cerca de 2x maior que a apresentada pela torta de pinhão (PHC). Diante disso, a fim de avaliar a eficiência adsorptiva dos outros tipos de oleaginosas, fixou-se o valor de pH 5,5 para os próximos ensaios.

Assim, para avaliar as capacidades adsorptivas das outras tortas de oleaginosas, foram realizados estudos comparativos nas melhores condições obtidas para as tortas de nabo forrageiro e pinhão manso *in natura* e modificadas quimicamente como: concentração do adsorvente:  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; volume:  $25,0 \text{ mL}$ ; granulometria:  $<300 \mu\text{m}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 5,5; tempo de agitação: 120 min.

Os resultados obtidos podem ser comparados na Figura 24. Observa-se que, para todas as tortas, o tratamento com NaOH e ácido cítrico promoveu o aumento do número de sítios ativos na superfície dos adsorventes, pois a capacidade na remoção dos íons metálicos foi significativamente maior do que no adsorvente *in natura*.



**Figura 24.** Adsorção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> pelos diferentes tipos de tortas de oleaginosas *in natura* e modificadas quimicamente com NaOH e ácido cítrico ( $C_{\text{adsorvente}}$ : 0,5 g L<sup>-1</sup>; V: 25,0 mL; granulometria: <300  $\mu\text{m}$ ;  $C_{\text{Cd}^{2+}}$ : 10 mg L<sup>-1</sup>;  $C_{\text{Pb}^{2+}}$ : 10 mg L<sup>-1</sup>; pH 5,5;  $t_{\text{agitação}}$ : 120 min).

As tortas de nabo, girassol, mamona e tremço modificadas quimicamente apresentaram as maiores eficiências na adsorção de tanto de Cd<sup>2+</sup> como de Pb<sup>2+</sup>. Estes resultados corroboram aqueles obtidos por SEM-EDS em que a superfície desses materiais obtidos após modificação química com NaOH e ácido cítrico apresentavam-se mais irregulares que os materiais IN sugerindo que o processo de modificação pode ter atuado na distribuição de grupos funcionais na superfície, contribuindo para uma maior capacidade adsorvente de certos materiais.

Dentre esses adsorventes potenciais, os melhores resultados na remoção tanto de Pb<sup>2+</sup> como de Cd<sup>2+</sup> foram obtidos com as tortas de nabo forrageiro, girassol, tremço e mamona. Como nessa época não existiam estudos adsorventes com a torta de nabo

ferrageiro e havia quantidade suficiente de amostra para preparar todos os materiais propostos, selecionou-se esse material para ser totalmente caracterizado e continuar os estudos de adsorção aplicando outros tipos de modificação química com determinação das isotermas de adsorção.

#### **5.2.4. Estudos adsorptivos com outros tipos de modificações químicas para a torta de nabo ferrageiro**

O primeiro tratamento selecionado para modificação química das tortas de oleaginosas (NaOH + ácido cítrico) é bastante difundido na literatura para aplicação em materiais lignocelulosicos. Porém, foram avaliados outros tipos de tratamentos para aumentar a eficiência de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e/ou simplificar o processo de modificação. Os tratamentos avaliados foram: NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (NH), ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  (NC0.6) e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (NC1.0). As condições utilizadas nesses tratamentos basearam-se nos estudos de Lu *et al.* (2009) e Lue *et al.* (2010) com grama de jardim<sup>44; 146</sup>. Os novos materiais adsorventes obtidos foram caracterizados.

##### **5.2.4.1. Caracterização dos novos adsorventes obtidos da torta de nabo ferrageiro modificado**

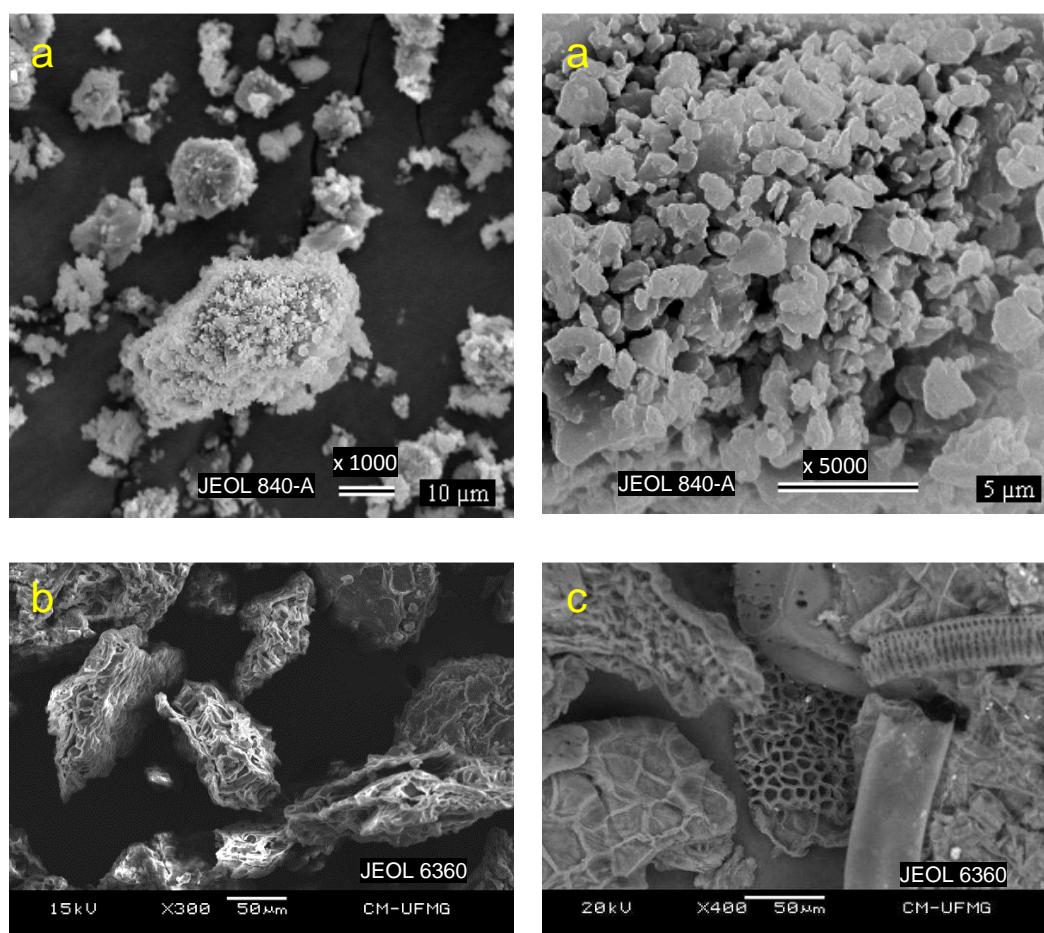
Os novos materiais adsorventes obtidos a partir de diferentes modificações químicas aplicadas na torta de nabo ferrageiro foram caracterizados quanto às suas características físicas e químicas.

###### **5.2.4.1.1. Textura e morfologia dos adsorventes**

A textura da superfície e morfologia dos adsorventes *in natura* e quimicamente modificados obtidos a partir da torta de nabo ferrageiro foi verificada por SEM-EDS (Figura

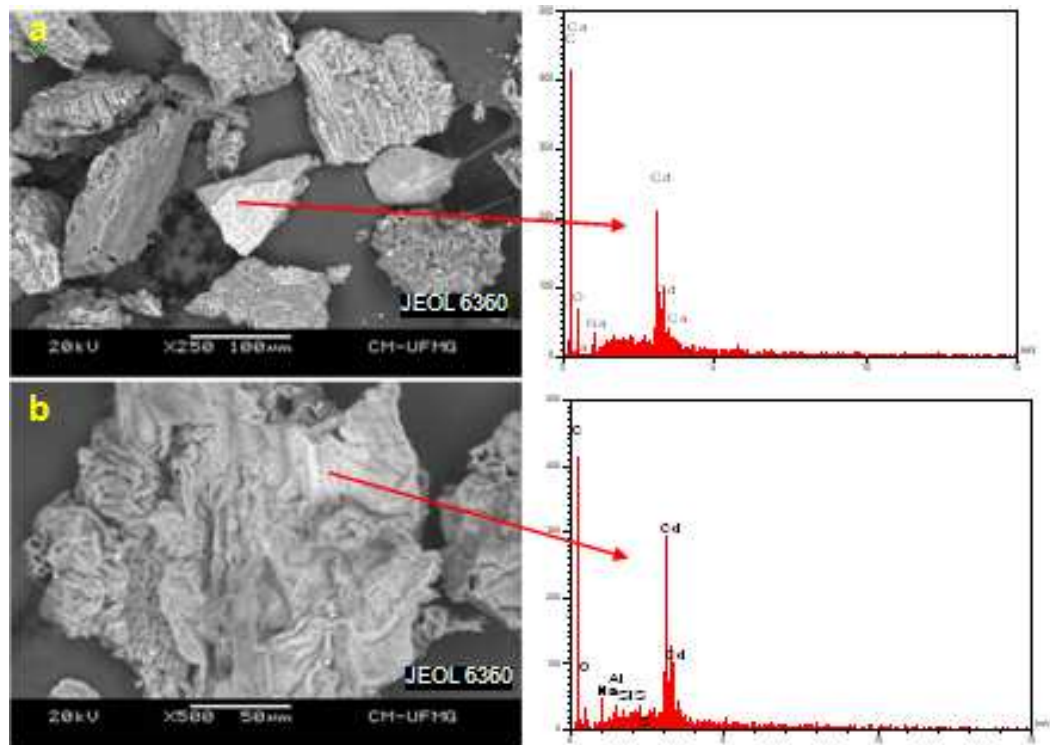
*Tese de Doutorado de Rita Flávia Laurenti Ribeiro*

25). As micrografias revelam que o material NIN apresenta uma estrutura bem definida, com partículas de tamanhos variados, formatos irregulares e superfície relativamente lisa. A imagem de MEV revela ainda que o adsorvente NIN não é um material poroso convencional. Por outro lado, as micrografias dos materiais NHC e NC0.6 revelaram diferenças morfológicas nesses adsorventes após as modificações químicas. Pode-se observar na Figura 25 que a superfície dos materiais modificados quimicamente, NHC e NC0.6, é cheia de cavidades, o que contribui para um aumento da área superficial. Os materiais NH e NC1.0 não foram caracterizados por SEM-EDS por falta de disponibilidade de equipamento.

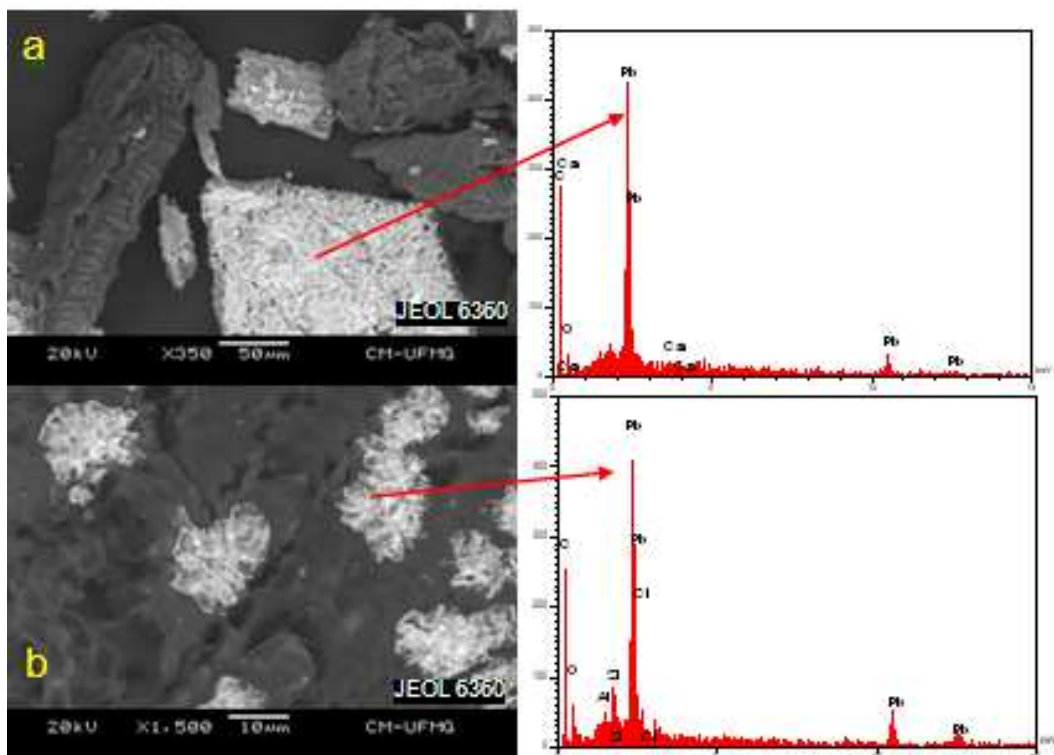


**Figura 25.** Micrografias SEM-EDS sobre a morfologia e composição dos adsorventes: NIN (a); NHC (b); NC0.6 (c).

Após experimentos de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  os materiais foram novamente analisados por SEM-EDS (Figuras 26 e 27). As micrografias dos materiais NHC e NC0.6, obtidos após adsorção dos íons metálicos apresentam zonas brancas, que correspondem às regiões nas quais ocorreu a adsorção de cádmio e chumbo, confirmadas pelos espectros de EDS mostrados nas imagens das Figuras 26 e 27.



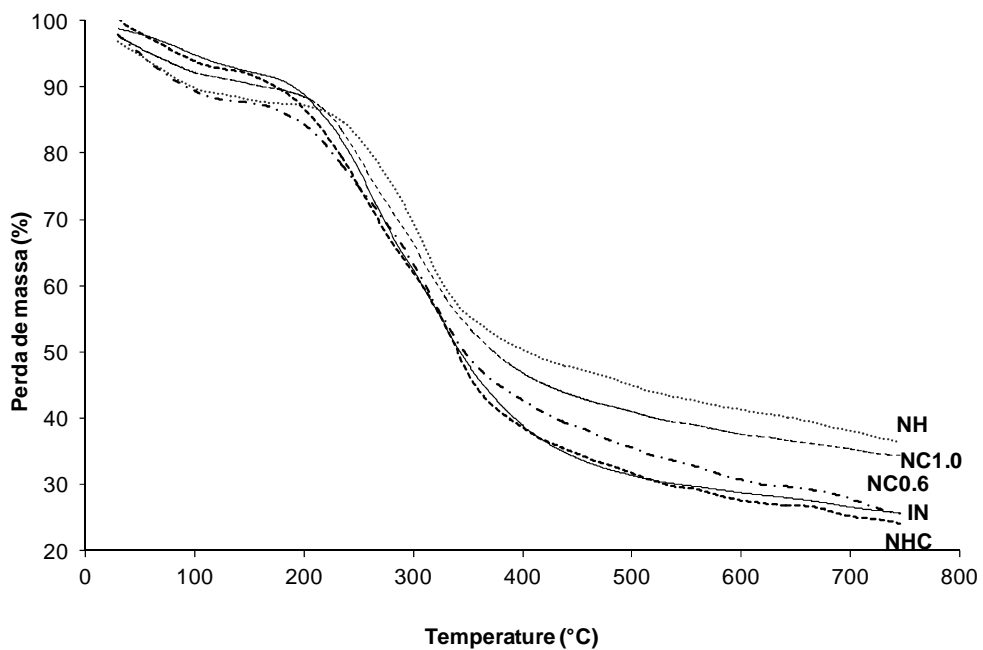
**Figura 26.** Micrografias SEM-EDS sobre a morfologia e composição dos adsorventes após adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (a) NHC-Cd; (b) NC0.6-Cd.



**Figura 27.** Micrografias SEM-EDS sobre a morfologia e composição dos adsorventes após adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  (a) NHC-Pb; (b) NC0.6-Pb.

#### 5.2.4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os perfis da análise termogravimétrica dos materiais modificados quimicamente e *in natura* obtidos a partir da torta de nabo forrageiro são apresentados na Figura 28. Os materiais modificados (NH, NHC, NC0.6 e NC1.0) apresentaram um perfil similar ao do material NIN, com três etapas de decomposição na faixa de temperatura entre 25 a 745 °C (Tabela 14).



**Figura 28.** Perfis da análise termogravimétrica dos materiais modificados e *in natura* obtidos da torta de nabo forrageiro (Taxa de aquecimento: 10°C min<sup>-1</sup>; N<sub>2</sub>: 10 mL min<sup>-1</sup>)



**Tabela 14.** Características principais do perfil da curva TGA obtida para os materiais modificados (NH, NHC, NC0.6 e NC1.0)

<b>Etapas</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>T (° C)</b>	<b>Características*</b>
1ª etapa	8–13	25–150	Fase de pré-aquecimento: perda de umidade.
2ª etapa	40-60	150–350	Decomposição da matéria orgânica volátil (celulose, hemicelulose e extrativos como pectina, proteínas, açúcares, lipídeos e pectina).
3ª etapa	8-13	350–745	Degradação da lignina.
	24-36	745	Presença de resíduos (possivelmente carbono fixo, minerais e sílica).

\*88; 187

#### 5.2.4.1.3. Análise elementar

Os adsorventes obtidos de diferentes modificações químicas a partir da torta de nabo forrageiro também foram analisados quanto à composição de C, H e N. A Tabela 15 apresenta os teores encontrados de C, H e N em cada material adsorvente.

**Tabela 15.** Teor de C, H, N nos adsorventes modificados obtidos a partir da torta de nabo forrageiro

<b>Análise Elementar</b>			
<b>Adsorvente</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
NIN	44,6	6,5	5,5
NC1.0	44,7	6,0	3,3
NC0.6	42,4	5,4	2,2
NH	42,1	5,6	1,9
NHC	41,3	5,0	1,2

Observa-se que, após diferentes modificações químicas, os materiais obtidos continuam apresentando teores elevados de carbono, acima de 40%. Em contrapartida, a concentração de hidrogênio diminuiu comprovando que foi consumido durante as reações com NaOH e ácido cítrico para formar água.

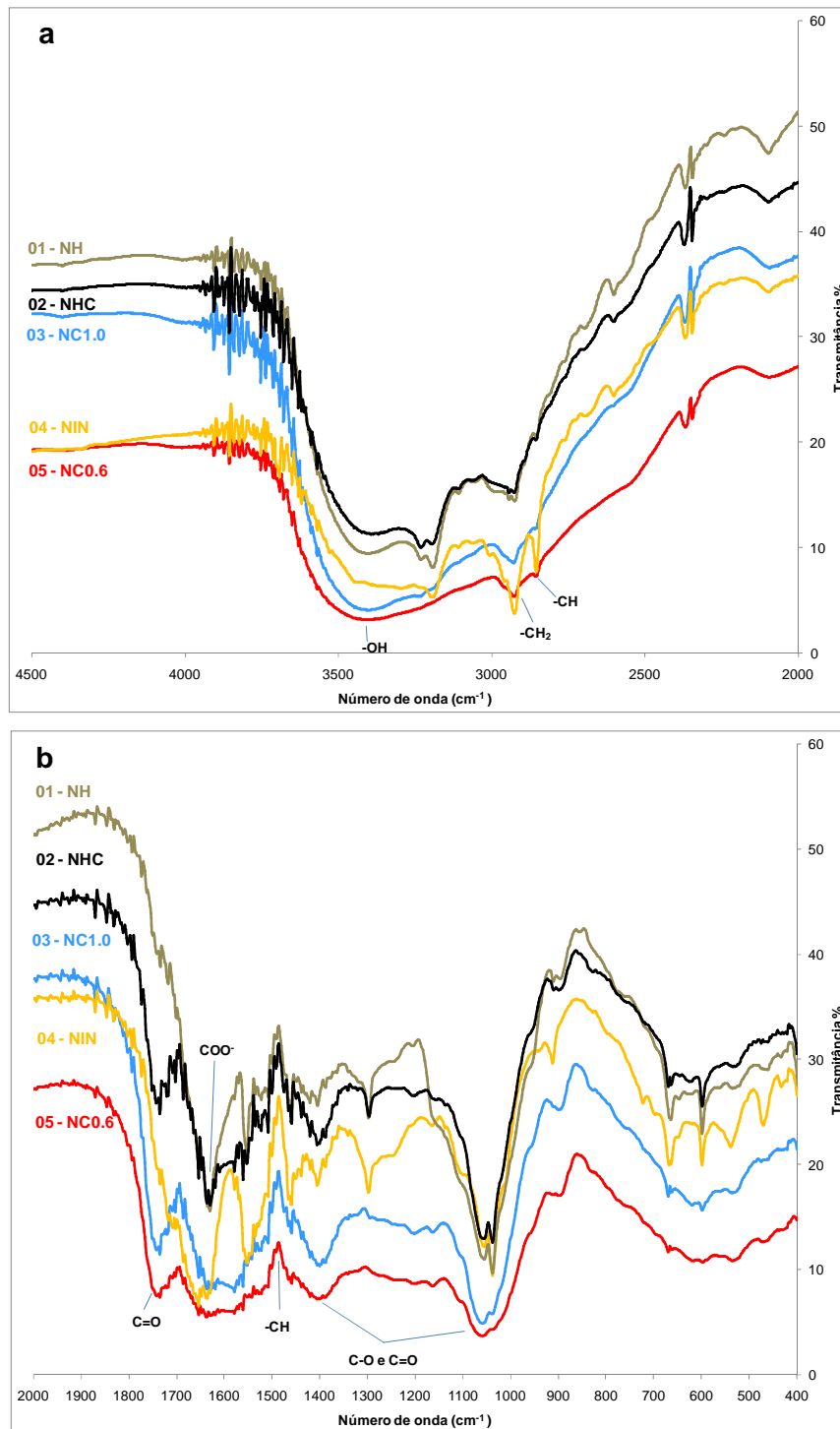
Para otimizar a capacidade de adsorção, deve-se determinar a natureza e a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, pois a área superficial é um parâmetro adequado, mas não é suficiente. Para identificar e quantificar os grupos funcionais responsáveis pela interação com os íons metálicos, a titulação potenciométrica e análises de FTIR foram realizadas. A combinação desses métodos pode determinar a natureza dos grupos introduzidos na superfície como resultado de um tratamento químico <sup>197</sup>. A interação eletrostática entre o cátion metálico e o grupo funcional carregado negativamente representa um importante mecanismo de adsorção.

#### 5.2.4.1.4. Identificação dos grupos funcionais

Titulações potenciométricas (TP) e FTIR foram realizadas para identificar os grupos funcionais envolvidos na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  <sup>44</sup>. Por meio dessa técnica tentou-se detectar quali e quantitativamente as espécies introduzidas na superfície do adsorvente como resultado dos tratamentos químicos realizados. Diante disso, a Figura 29 apresenta os espectros de FTIR dos materiais adsorventes NH, NHC, NC1.0 e NC0.6 obtidos a partir da torta de nabo modificada quimicamente. Os espectros de cada adsorvente com a indicação de cada banda podem ser visualizados individualmente. Os espectros dos adsorventes modificados mostram a presença de muitos grupos funcionais na estrutura do adsorvente.

Em todos os espectros dos adsorventes observa-se a presença de uma banda larga característica de estiramento  $\text{-OH}$  e grupos  $\text{N-H}$  em  $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$  além de uma banda em  $2925 \text{ cm}^{-1}$  relativa a estiramentos  $\text{-CH}_2$  ligados a grupos metila <sup>191</sup>. A banda presente em  $\sim 1656 \text{ cm}^{-1}$  pode indicar estiramento  $\text{C=O}$  e ligação  $\text{C=N}$ , que confirma a presença de grupos amino. As bandas presentes em  $\sim 1402 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a ligações  $\text{C-O}$  de grupos fenólicos da lignina e a banda em  $1460 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação  $\text{CH}$  da lignina.

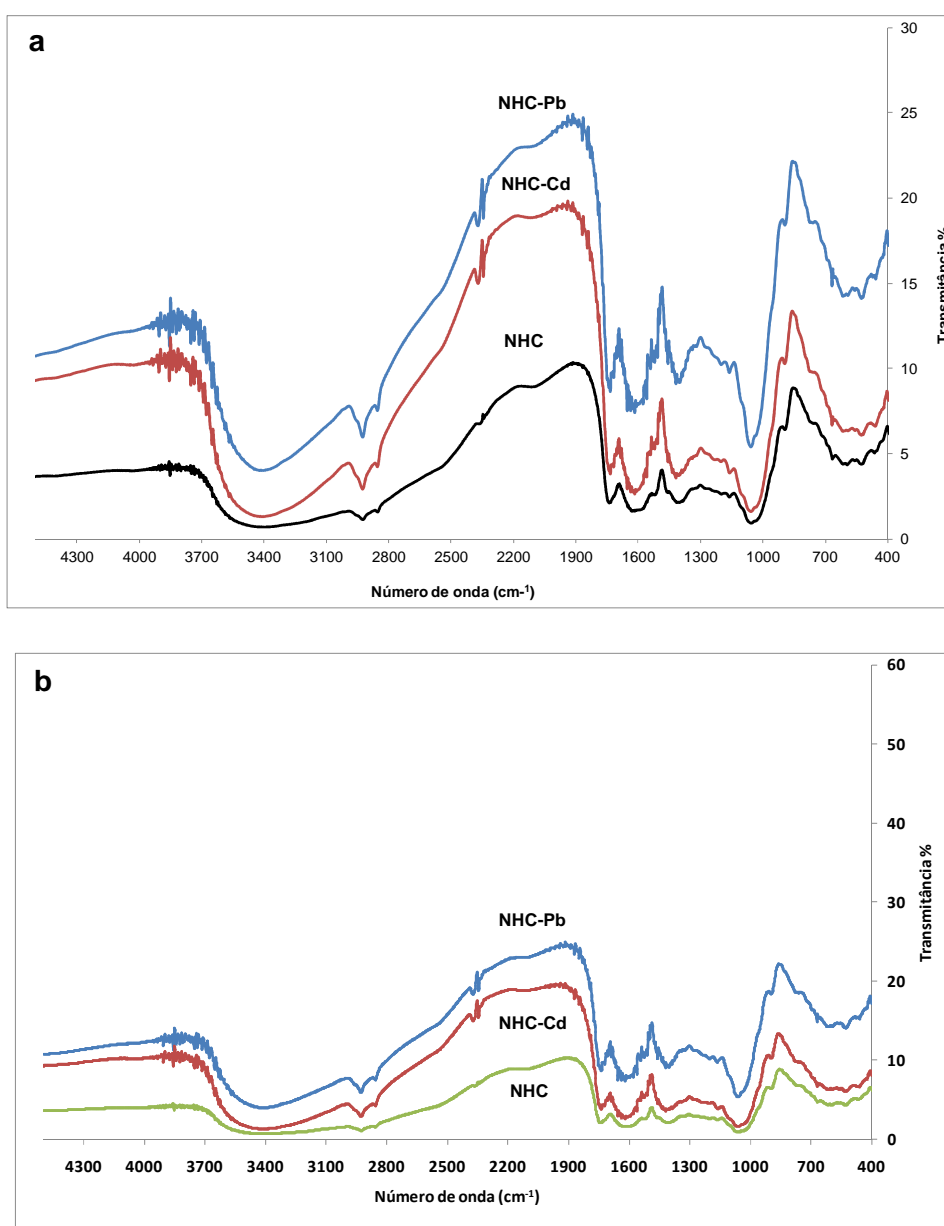
Após a modificação química com NaOH e ácido cítrico observa-se que para os adsorventes NHC, NC1.0 e NC0.6 houve aparecimento de uma banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  e alteração na largura das principais bandas, indicando que a reação com NaOH e ácido cítrico consumiu grupos hidroxilas e fenólicos para produzir grupos carboxílicos e ésteres. Observa-se que a banda dupla entre  $3188\text{-}3236\text{ cm}^{-1}$ , relativa aos álcoois e fenóis associados por ligação de hidrogênio, está presente nos espectros dos materiais NH e NHC. O forte pico em  $1636\text{ cm}^{-1}$  é decorrente da deformação axial de íons carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) introduzidos pela reação de saponificação dos ésteres presentes na superfície destes materiais <sup>191</sup>, com afinidade por cátions metálicos. Para os materiais NC0.6 e NC1.0, a banda em  $3194\text{ cm}^{-1}$  também desapareceu após modificação química com ácido cítrico. O aparecimento da banda aguda em  $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos materiais modificados com ácido cítrico (NHC, NC0.6 e NC1.0) pode ser atribuída tanto a ésteres de lignina como ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de grupos carboxílicos introduzidos na superfície do material após reação do ácido cítrico com álcoois e fenóis dos adsorventes lignocelulósicos. Além disso, observa-se uma banda em  $\sim 1625\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento assimétrico de  $\text{C}=\text{O}$  em grupos carboxílicos e também alargamento de algumas bandas em  $3400\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1410\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , relativas aos estiramentos  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}=\text{O}$  do material lignocelulósico, respectivamente. O espectro do material NC0.6 apresentou o maior alargamento de bandas.



**Figura 29.** Espectros dos diferentes tipos de adsorventes obtidos a partir da torta de nabo forrageiro: 01 – NH; 02 – NHC; 03 – NC1.0; 04 – IN; 05 – NC0.6; número de onda: 4500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  (a); 2000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (b).

Esses resultados indicam que os grupos funcionais  $\text{-COOH}$  e  $\text{-OH}$  foram introduzidos na superfície da torta de nabo forrageiro após tratamento químico. Estes grupos funcionais são muito efetivos na ligação com íons metálicos em meio aquoso.

A técnica FTIR foi também usada para identificar os grupos funcionais envolvidos no processo adsorptivo de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e avaliar a interação dos metais com os materiais NHC e NC0.6 antes e após a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A Figura 30 apresenta os espectros dos materiais NHC e NC0.6 após adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Figura 30.** Espectros de FTIR dos adsorventes NHC (a) e NC0.6 (b), antes e após adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ .

Observa-se que nos espectros dos adsorventes NHC e NC0.6, após contato com  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , houve estreitamento das bandas de estiramento de grupos  $-\text{OH}$ , entre 3700 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode indicar a participação desses grupos no processo adsorptivo <sup>44</sup>, possivelmente pela formação de complexos com os íons metálicos. As bandas relativas a estiramento simétrico e assimétrico de cadeias alifáticas, entre 2930 a 2944  $\text{cm}^{-1}$  e ~2880  $\text{cm}^{-1}$ , estão mais proeminentes após contato com  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . O efeito desta interação também pode ser observado pelo deslocamento das bandas entre 1750 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , relativas aos grupos  $\text{C}=\text{O}$  de ácidos carboxílicos, e  $-\text{OH}$  de hidroxilas indicando a participação destes grupos na adsorção dos íons metálicos. No espectro do material NHC, a banda em 1718  $\text{cm}^{-1}$  deslocou-se para 1764 e 1768  $\text{cm}^{-1}$  após adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente. Já em relação ao espectro do material NC0.6, observa-se o desaparecimento de algumas bandas entre 1750 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode indicar uma maior interação deste adsorvente com o íon  $\text{Pb}^{2+}$ . Estes resultados sugerem a interação desses grupos com  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  <sup>44</sup>.

#### 5.2.4.1.5. TP, pKa e $\text{pH}_{\text{pcz}}$

Os adsorventes obtidos a partir da torta de nabo modificada quimicamente também foram submetidos à TP para se determinar as constantes de dissociação e a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Os resultados obtidos pela TP e pelo método do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) são apresentados na Tabela 16. Observa-se que os materiais NIN e NH apresentaram uma pequena quantidade de grupos funcionais ácidos indicando, possivelmente, uma menor capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em relação à dos outros materiais.

Como era de se esperar, o tratamento químico com ácido cítrico resultou no aumento do número de grupos funcionais ácidos ( $\text{pka} < 8$ ) <sup>135</sup>, como ácidos carboxílicos, em cerca de três vezes na superfície das tortas modificadas quimicamente. Em contrapartida, foi observada uma pequena redução do número de grupos básicos. O efeito mais pronunciado do tratamento químico foi observado nas amostras NC0.6 e NHC, onde a quantidade de grupos funcionais ácidos aumentou cerca de quatro vezes. No geral, verifica-se que o número total de grupos funcionais aumentou cerca de três vezes.

**Tabela 16.** Valores de pKa, pH<sub>pcz</sub> e quantidade de grupos funcionais dos adsorventes preparados a partir da torta de nabo forrageiro modificada quimicamente

Amostra	pK <sub>a</sub> 3-5	pK <sub>a</sub> 5-6	pK <sub>a</sub> 6-7,5	pK <sub>a</sub> 8-11	(mmol g <sup>-1</sup> )		Total	pH <sub>pcz</sub>
					Ácidos	Básicos		
NIN	4,5* (0,42)**		6,8 (0,36)	8,7 (0,55)	0,78	0,55	1,33	5,85
NC1,0	4,1 (1,33)	5,8 (1,06)		8,7 (0,48)	2,39	0,48	2,87	3,20
NC0,6	4,2 (1,64)	5,9 (1,43)		8,7 (0,41)	3,07	0,41	3,48	3,10
NHC	3,9 (1,71)	5,7 (1,57)		8,4 (0,41)	3,28	0,41	3,69	3,00
NH	4,1 (0,56)		6,6 (0,15)	9,3 (0,30)	0,71	0,30	1,01	7,40

\* Valores de pK<sub>a</sub>.

\*\* Quantidade de grupos funcionais (mmol g<sup>-1</sup>)

Os experimentos de TP mostram uma clara distribuição de espécies com valores de pKa entre 3-11, sendo que os grupos com pKa < 8 podem ser considerados como ácidos carboxílicos, e aqueles com pKa > 8 podem ser atribuídos aos grupos funcionais básicos (OH) presentes na superfície<sup>198</sup>. O grupo funcional com pKa variando entre 3,9-5,9 pode ser associado às constantes de desprotonação típicas de ácidos carboxílicos de cadeia curta (4 < pKa < 6). A quantidade de sítios ativos de ácidos carboxílicos para valores de pKa 5,80, 5,90 e 5,70 relativos respectivamente aos adsorventes NC1.0, NC0.6 e NHC, é de cerca de 2,4; 3,1 e 3,3 mmol g<sup>-1</sup>, e é semelhante à quantidade de sítios presentes no carvão comercial Darco 12 X 40 (Norit Americas, Atlanta, GA) (3,4 mmol g<sup>-1</sup>)<sup>41</sup>. Sabe-se que quanto maior o número de grupos carboxílicos na estrutura química dos adsorventes maior é a eficiência de adsorção de metais em meio aquoso<sup>19</sup>. Assim, esses materiais podem apresentar a seguinte ordem de remoção na adsorção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>: NHC > NC0.6 > NC1.0. Diante disso, pode-se inferir que a maioria dos sítios de ligação presentes na superfície desses adsorventes modificados pode ser atribuída a grupos carboxílicos, que foram confirmados pelos espectros de FTIR apresentados.

A atração eletrostática entre os Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> e os grupos funcionais carregados negativamente é um dos principais mecanismos de adsorção. A influência do pH sobre a desprotonação dos grupos na superfície do adsorvente foi observado nas curvas de titulação obtidas experimentalmente. Por este motivo, usou-se o valor médio de pKa + 1 unidade (pKa 5,8 + 1) dos sítios ativos ácidos dos adsorventes NC1.0, NC0.6 e NHC para determinar e selecionar o pH 6,8 ± 0,1 a ser fixado nos próximos experimentos de adsorção. Ressalta-se que, nesse valor de pH, a maior parte (mais de 90%) dos sítios ativos ácidos

dos adsorventes NC1.0, NC0.6 e NHC estão desprotonados, o que favorece a adsorção de cátions metálicos. Em meios onde o pH situa-se entre  $pK_a \pm 0,5$  (5,3-6,3), há uma mistura de espécies protonadas e desprotonadas, e uma menor eficiência de adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .

Além disso, os adsorventes NC1.0, NC0.6 e NHC, apresentam valores de  $pH_{pcz}$  de 3,20, 3,10 e 3,00, respectivamente, e confirmam o valor de pH selecionado para os experimentos adsorptivos. Diante disso, espera-se que em meios com pH acima de 6,8 haja predomínio de cargas superficiais negativas, favorecendo a adsorção dos íons metálicos por atração eletrostática. Como o adsorvente NHC apresentou o menor valor  $pH_{pcz}$  (3,0) e a maior quantidade de grupos funcionais ácidos ( $3,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ), espera-se que esse material apresente uma notável capacidade de adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . Semelhantemente, o adsorvente NC0,6 também apresentou uma das melhores concentrações de sítios ativos ácidos ( $3,1 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Assim, espera-se que esses adsorventes apresentem maior eficiência adsorptiva e, dessa forma, eles foram selecionados para determinação da capacidade adsorptiva de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  (isotermas).

Outro fator que deve ser considerado é a possibilidade de precipitação dos íons metálicos acima de determinados valores de pH. De acordo com a previsão realizada pelo software Visual Minteq em relação à concentração total estudada de  $Cd^{2+}$  ( $400 \text{ mg L}^{-1}/0,00356 \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio tamponado a  $pH 6,8 \pm 0,1$  com Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , verifica-se que a espécie  $Cd^{2+}$  livre em solução é predominante (99,96%). A formação de complexos hidroximetálicos de Cd em meio tamponado em pH 6,8 não é muito provável, pois as concentrações de  $Cd(OH)_2$ ,  $Cd(OH)^+$  e  $Cd(OH)^{3+}$  calculadas pelo software foram de  $<0,0001\%$ ,  $0,03\%$  e  $0,01\%$ , respectivamente. Outros estudos na literatura também foram realizados na faixa de pH 6-7 com bons resultados na adsorção de  $Cd^{2+}$ , usando outros tipos de adsorventes como torta de pinhão manso em pH 6,0<sup>48</sup>, zeolitas e bentonita em pH 6,0<sup>199</sup>, casca de arroz pré-tratado em pH 6,6-6,8. Assim, dada a possibilidade de reação com os íons hidroxilas em pH mais elevado, e no intuito de preservar o metal livre em solução, o valor de pH usado nos estudos da capacidade adsorptiva dos materiais NHC e NC1.0 foi  $pH 6,8 \pm 0,1$ .

Para o  $Pb^{2+}$  ( $400 \text{ mg L}^{-1}/0,00193 \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio tamponado em  $pH 6,8 \pm 0,1$  com Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , as previsões do software garantem que, aproximadamente, 90% da concentração analítica de  $Pb^{2+}$  adicionada encontra-se na forma livre em solução, enquanto os 10% restantes se encontram na forma de complexos hidroxometálicos. Os teores calculados pelo Visual Minteq para  $Pb^{2+}$ ,  $Pb_4(OH)_4^{+4}$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb_2(OH)^{3+}$  e  $Pb_3(OH)_4^{+2}$  foram de 87,65% , 3,48%, 7,63%, 0,01%, 0,92% e 0,31%, respectivamente.

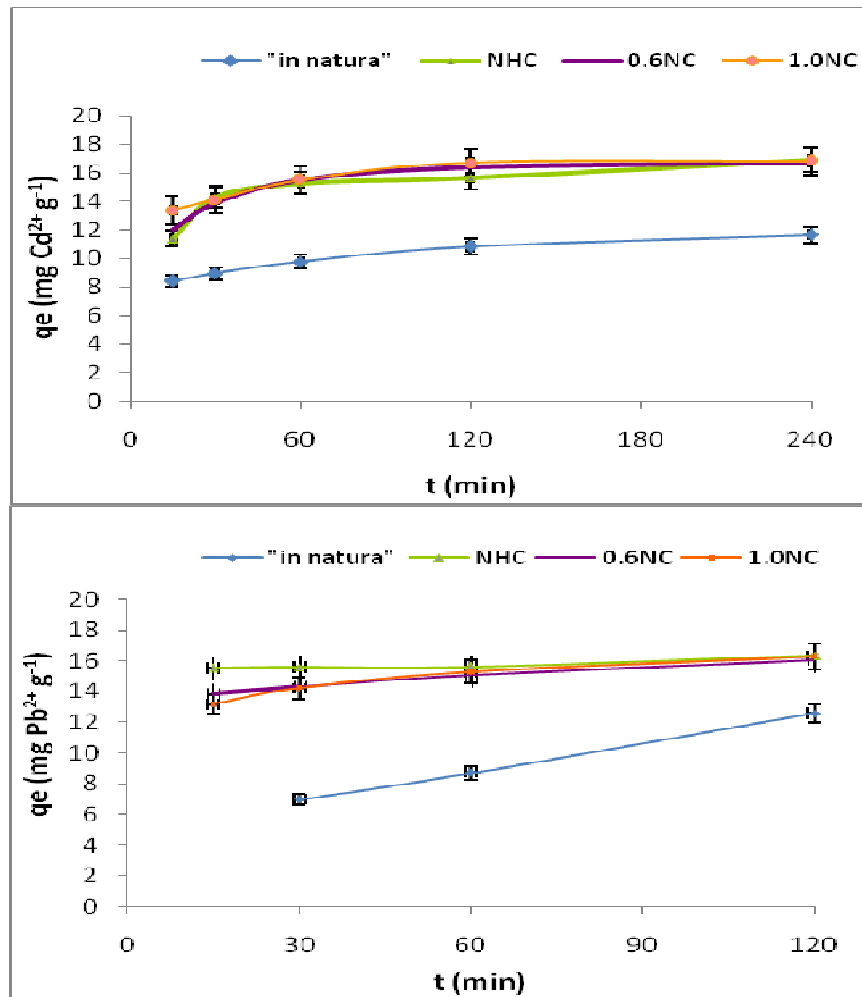


Mesmo diante do exposto, onde apenas 90% do  $Pb^{2+}$  estariam disponíveis em solução, selecionou-se para os adsorventes NHC, NC1.0 e NC0.6, durante os estudos da isoterma de  $Pb^{2+}$ , os mesmos pH's selecionados para os estudos com  $Cd^{2+}$ , a fim de garantir que a maior parte das espécies estejam desprotonadas e assim otimizar a capacidade adsortiva desses íons por esses materiais.

### 5.2.5. Tempo de equilíbrio na adsorção de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio no processo de adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelos adsorventes *in natura* e modificados quimicamente (NHC, NC1.0 e NC0.6) foi analisado por meio de experimentos de adsorção monometálicos em batelada contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Cd^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$  ( $20,0 \text{ mg Me}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ). O tempo de equilíbrio é apresentado na Figura 31.

Verifica-se que os adsorventes NHC, NC0.6 e NC1.0 apresentaram um perfil muito semelhante para adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . O processo de adsorção parece ser rápido, pois aproximadamente 80% do íon metálico ( $16 \text{ mg g}^{-1}$ ) é removido da solução nos primeiros 60 minutos. Observa-se que, neste período, o sistema atinge o equilíbrio, pois forma-se um patamar na adsorção e a taxa de adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  não muda significativamente, indicando possivelmente que a maioria dos sítios foi ocupada pelo íon metálico. O percentual de remoção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  foi similar para esses materiais (cerca de 80%), bem como a capacidade de adsorção (aproximadamente  $16 \text{ mg g}^{-1}$  tanto para  $Cd^{2+}$  como para  $Pb^{2+}$ ). O material NC1.0 parece remover mais rapidamente  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  do meio aquoso do que os adsorventes NC0.6 e NHC, mas não significativamente, podendo-se afirmar que estes adsorventes apresentaram capacidades semelhantes tanto para  $Cd^{2+}$  como para  $Pb^{2+}$  nas condições realizadas. A remoção de  $Pb^{2+}$  pelo material "*in natura*" não alcançou o equilíbrio no tempo estudado.

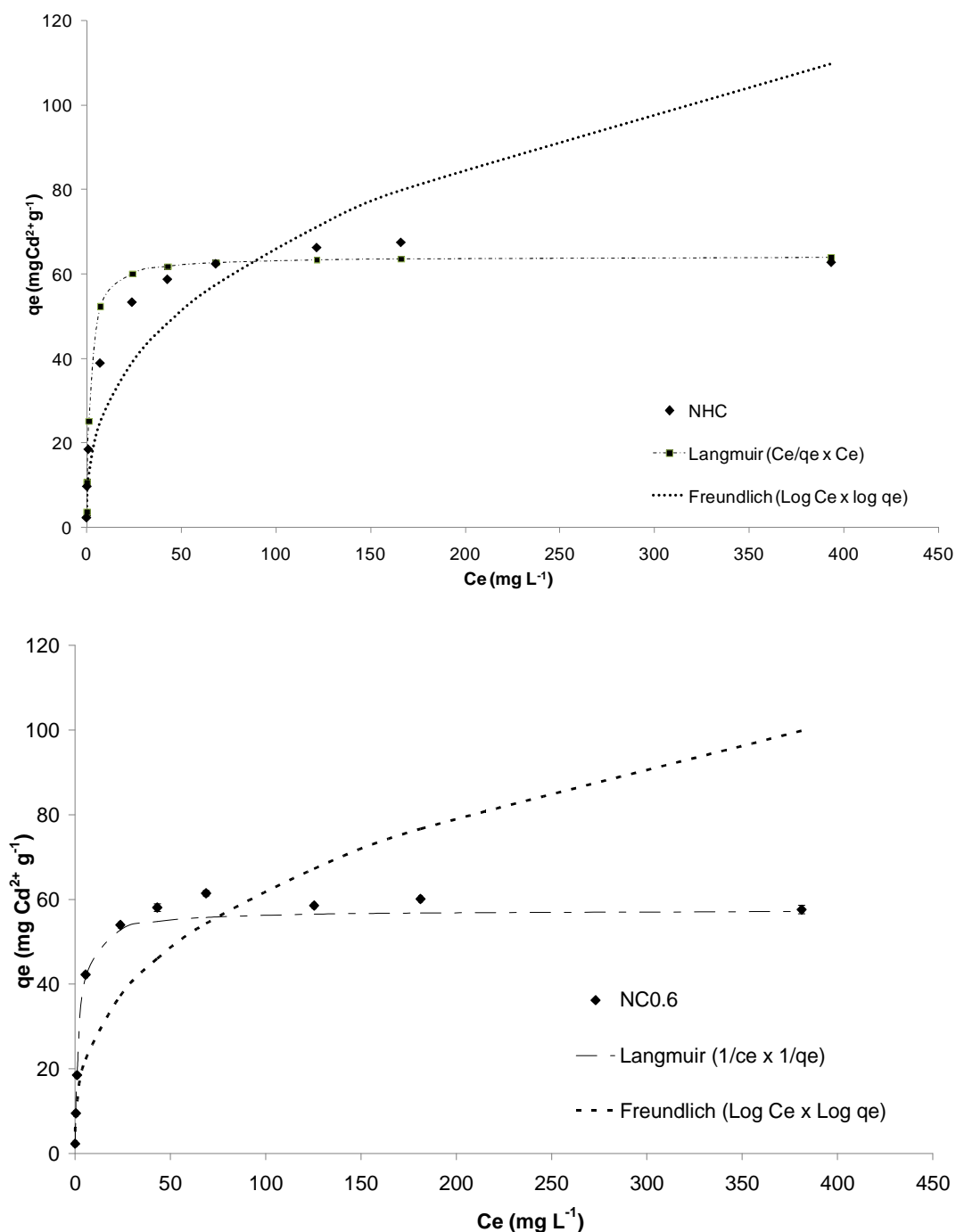


**Figura 31.** Capacidade de remoção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  por adsorventes modificados quimicamente obtidos a partir da torta de nabo ( $C_{\text{adsorvente}}$ :  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $V$ :  $25,0 \text{ mL}$ ; granulometria:  $<300 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $C_{Cd^{2+}}$  e  $Pb^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6,8 - tampão Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Diante dos resultados da eficiência de remoção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e levando-se em consideração o menor custo do processo de tratamento químico da torta de nabo forrageiro, os adsorventes NC0.6 e NHC foram selecionados para os estudos de isotermas para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .

### 5.2.6. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

A capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $q_e$ ,  $\text{mg M}^{2+} \text{g}^{-1}$ ) para os materiais modificados quimicamente NHC e NC0.6 em função da concentração do equilíbrio ( $C_e$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) foi determinada pela aplicação dos modelos das isotermas de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5) e são apresentadas na Figura 32.

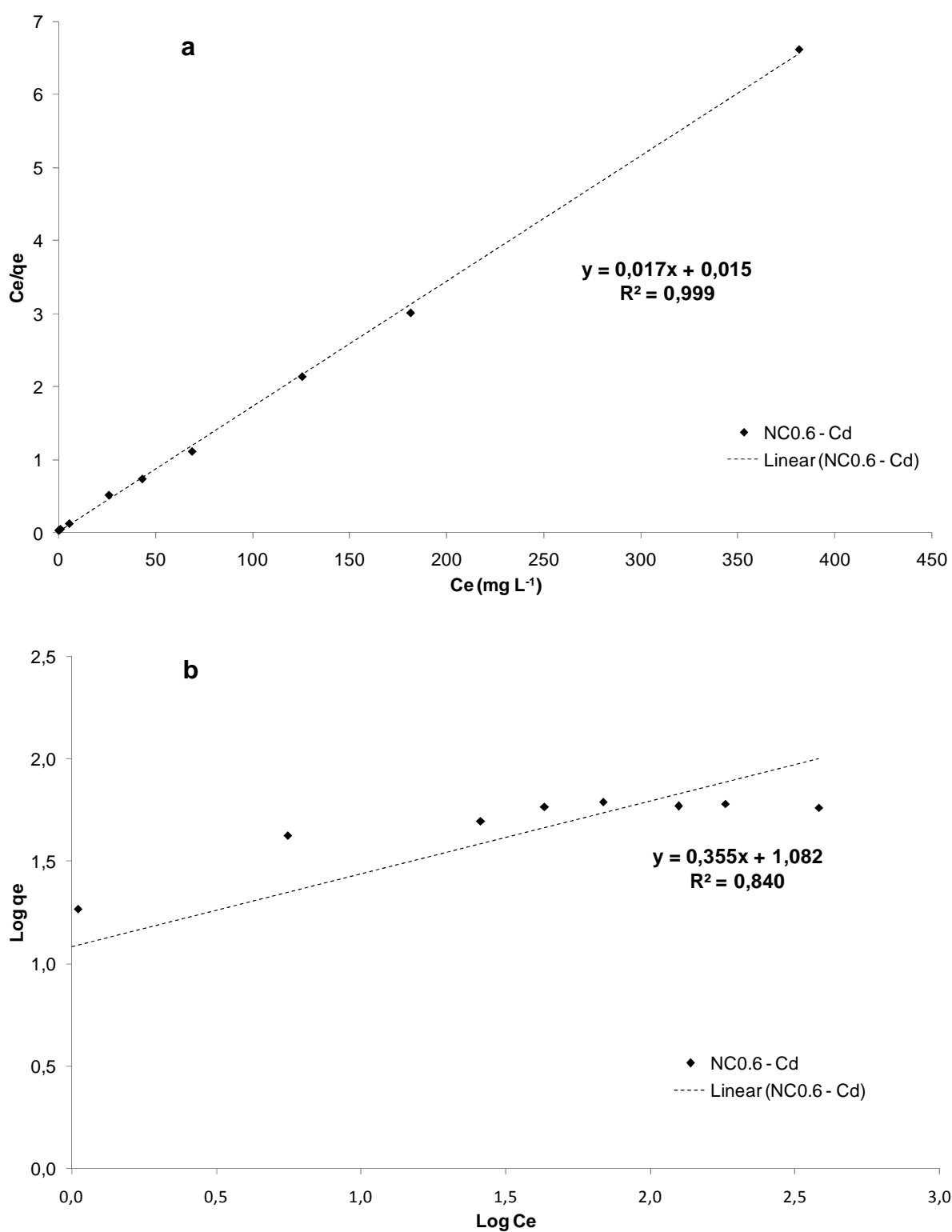


**Figura 32.** Isoterma de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelos adsorventes NHC e NC0.6 ( $C_{\text{adsorvente}}$ :  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $V$ :  $25 \text{ mL}$ ;  $t_{\text{agitação}}$ :  $120 \text{ min}$ ;  $\text{pH}$   $6,8$  (tampão Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

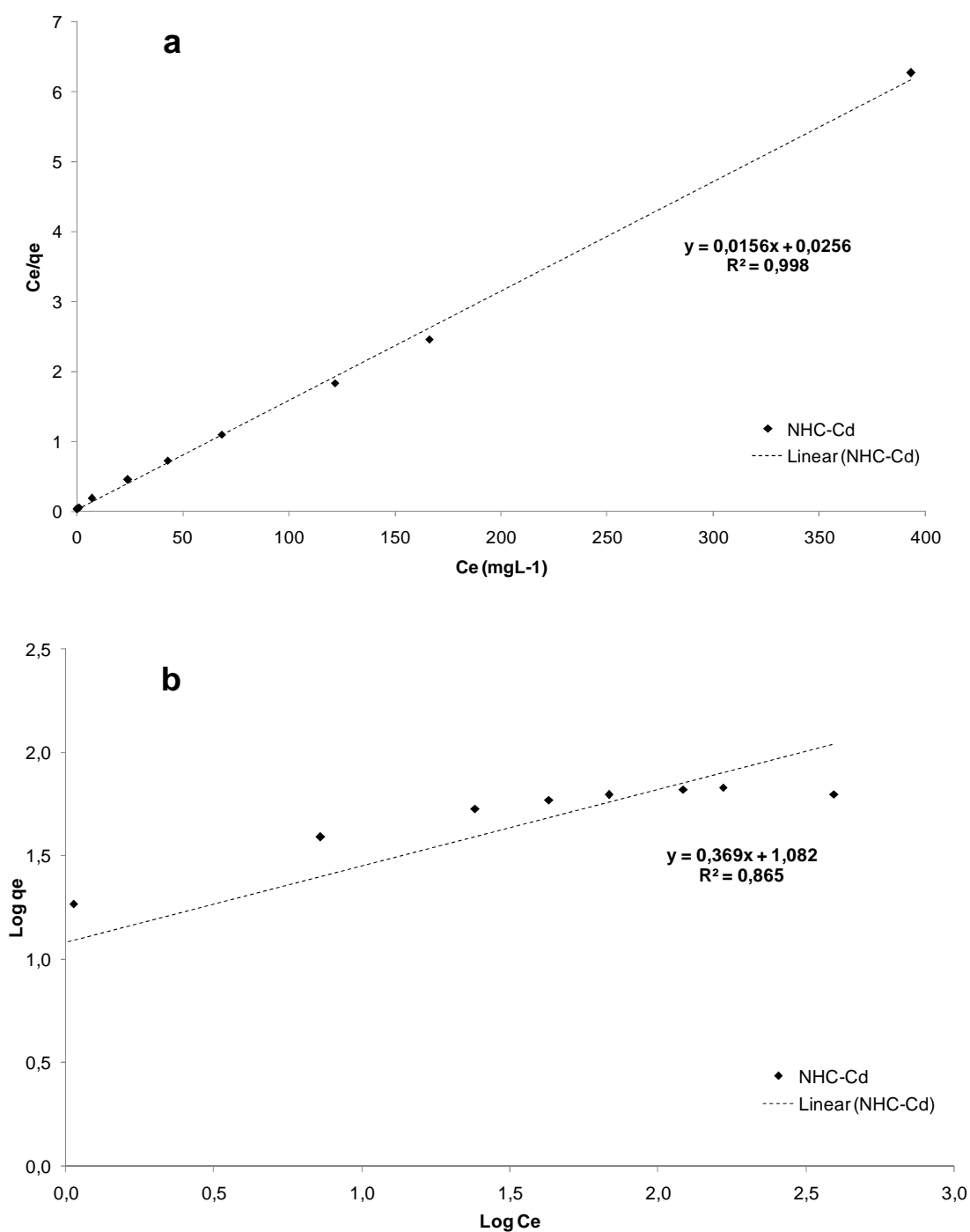
O estudo da isoterma foi realizado variando a concentração inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  e de  $\text{Pb}^{2+}$  (1,000 a 400,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) em pH 6,8, usando concentração constante de adsorvente (0,5  $\text{g L}^{-1}$  = 0,0125  $\text{g/ 25,0 mL}$ ) sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) durante 120 min. Os dados experimentais foram usados para determinar a capacidade dos adsorventes NC0.6 e NHC segundo as isotermas avaliadas. Os parâmetros do modelo de Langmuir ( $K_L$  = afinidade do adsorvato pelo adsorvente e  $q_{max}$  = capacidade máxima de adsorção) e de Freundlich ( $K_F$  = afinidade do adsorvato pelo adsorvente e  $n$  = intensidade adsortiva) foram calculados a partir do intercepto e da inclinação das retas dos gráficos obtidos da relação  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  e de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ , respectivamente. Nas Figura 33 e Figura 34 são representados os modelos linearizados das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos pela aplicação dos dados experimentais dos adsorventes NC0.6 e NHC, respectivamente (Anexo B). As equações fornecidas pelas linearizações são apresentadas em cada gráfico, bem como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). A partir dessas equações foram calculados os coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich (Tabela 17).

**Tabela 17.** Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção  $\text{Cd}^{2+}$

Adsorvente	$q_{max}(1/a)$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L(1/q_{max})$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$n$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	Isoterma
NC0.6	58,5	1,069			0,999	Langmuir
			12,08	2,81	0,840	Freundlich
NHC	64,1	0,609			0,998	Langmuir
			12,10	2,71	0,865	Freundlich



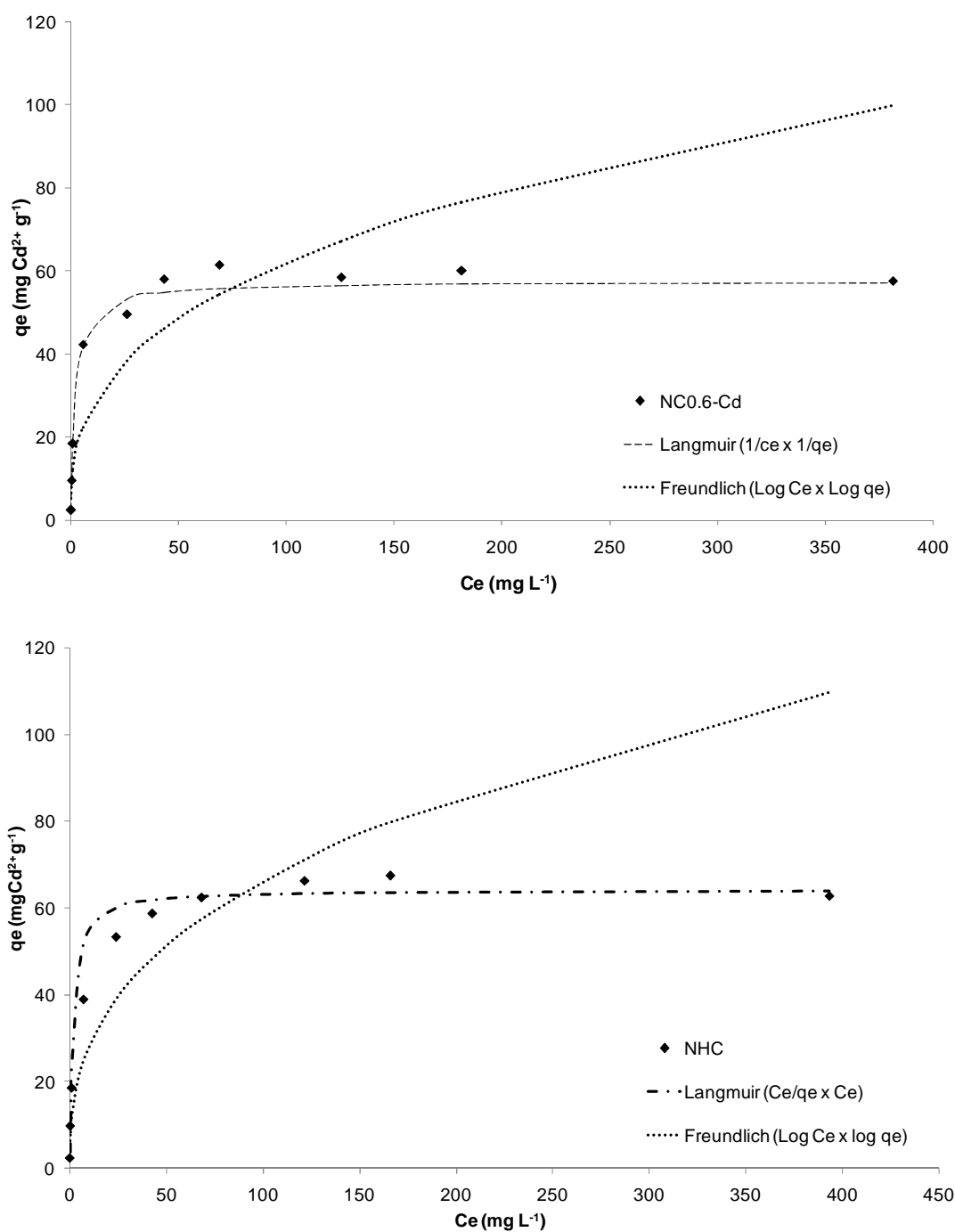
**Figura 33.** Linearização da isoterma de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelo material NC0.6 segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).



**Figura 34.** Linearização da isoterma de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelo material NHC segundo o modelo de (a) Langmuir e (b) Freundlich.

Para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelos adsorventes NC0.6 e NHC, o modelo de Langmuir foi capaz de proporcionar um melhor ajuste aos dados experimentais ( $R^2 = 0,999$  e  $0,998$ , respectivamente) do que o modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,840$  e  $0,865$ , respectivamente) (Figura 35). Os valores de  $q_{max}$  calculados a partir do modelo de Langmuir

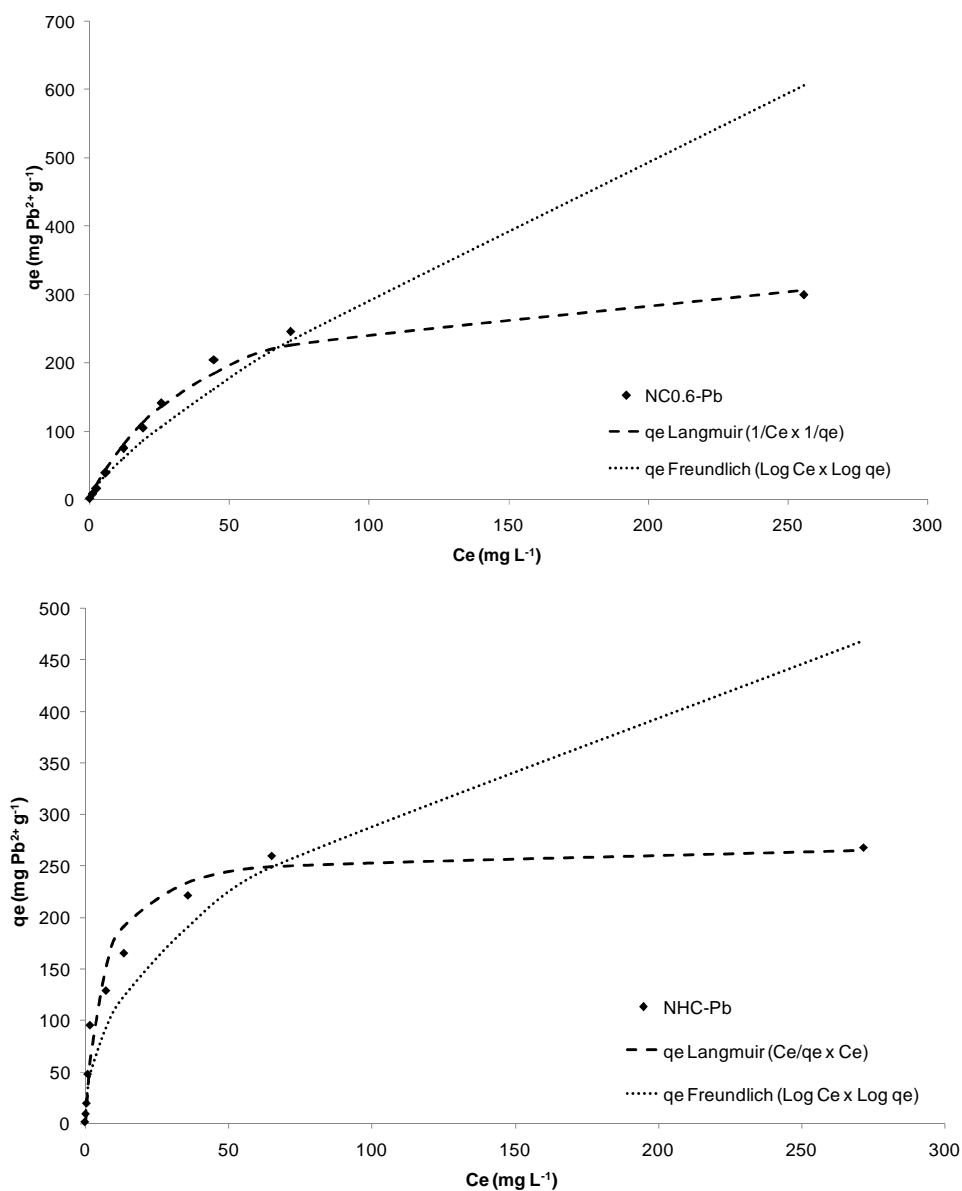
foram 58,5 e 64,1 mg g<sup>-1</sup> para NC0.6 e NHC, respectivamente. Esses valores foram muito similares aos obtidos experimentalmente ( $q_e = 58,5$  e 64,0 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente). O bom ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais indica que a adsorção de Cd<sup>2+</sup> pelos materiais adsorventes NC0.6 e NHC, obtidos da torta de nabo forrageiro, deve estar ocorrendo em monocamada <sup>182</sup>.



**Figura 35.** Isotherma de adsorção do Cd<sup>2+</sup> pelos adsorventes NC0.6 e NHC segundo o modelo de Langmuir e Freundlich.

Vale ressaltar que o valor de  $q_e$  obtido ( $q_e = 19 \text{ mg g}^{-1}$ ) para o adsorvente NHC em pH 6,8, exposto a  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ , após 120 min de agitação, foi superior àquele obtido nos estudos realizados anteriormente em pH 5,5 ( $q_e = 16 \text{ mg g}^{-1}$ ) nas mesmas condições. Como o pH 6,8 usado nesse estudo foi baseado nos valores de pKa dos grupos funcionais ácidos existentes na superfície do material NHC, foi possível melhorar a capacidade de remoção em função de um maior número de sítios desprotonados.

Para a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  pelos adsorventes NC0.6 e NHC o modelo de Langmuir (monocamada) também foi capaz de proporcionar uma melhor descrição dos dados experimentais ( $R^2 = 0,989$  e  $0,999$ , respectivamente) do que o modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,840$  e  $0,865$ , respectivamente) (Figura 36).



**Figura 36.** Isotherma de adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  pelos adsorventes NC0.6 e NHC.



Os valores de  $q_{max}$  calculados a partir do modelo de Langmuir são 357,1 e 270,3  $mg\ g^{-1}$  para NC0.6 e NHC, respectivamente, e são muito semelhantes aos obtidos experimentalmente ( $q_e = 300,5$  e  $267,8\ mg\ g^{-1}$ , respectivamente). Isso indica que a adsorção de  $Pb^{2+}$  também deve estar ocorrendo em monocamada na superfície dos adsorventes NC0.6 e NHC obtidos da torta de nabo forrageiro modificada quimicamente. Os parâmetros obtidos para adsorção de  $Pb^{2+}$  pelas equações linearizadas são apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18.** Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção  $Pb^{2+}$

Adsorvente	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$K_F$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$n$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$	Isoterma
NC0.6	357,1	0,024			0,989	Langmuir
			9,19	1,33	0,840	Freundlich
NHC	270,3	0,182			0,999	Langmuir
			39,25	2.26	0,865	Freundlich

Os valores apresentados na Tabela 19 para a capacidade máxima de adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelos adsorventes NHC e NC0.6 indicam que esses materiais apresentam maior afinidade pelo íon  $Pb^{2+}$ . Vários trabalhos na literatura apresentam maior afinidade dos sítios de ligação pelo  $Pb^{2+}$ . Dupont *et al.* (2003) observaram que os sítios presentes no material lignocelulósico de farinha de trigo apresentaram maior afinidade pelo íons  $Pb^{2+}$  do que pelos íons  $Cd^{2+}$  <sup>200</sup>. Chamarthy *et al.* (2001) observaram uma maior preferência na adsorção de  $Pb^{2+}$  do que em relação ao  $Cd^{2+}$  pelos adsorventes estudados: cascas de amendoim modificadas e resinas <sup>133</sup>. Brown *et al.* (2000) e Wilson *et al.* (2006) também observaram maior preferência na adsorção de Pb ( $Pb > Zn > Cu > Cd$ ) em sistema monometálico <sup>41; 42</sup> pelos adsorventes estudados.

Pode-se verificar que, em relação à capacidade de adsorção de  $Cd^{2+}$  por outros materiais descritos na literatura, os adsorventes NHC e NC0.6 apresentaram uma capacidade de adsorção de  $Cd^{2+}$  satisfatória, com eficiência semelhante às das resinas CMC e Duolite, e superior à do carvão comercial Norit (2 x maior). A capacidade de adsorção de  $Cd^{2+}$  pelos adsorventes NHC e NC0.6 foi inferior à do carvão comercial Minotaur, à das resinas Amberlite e à da torta de pinhão manso estudada por Garg *et al.* (2008) <sup>48</sup>. Vale ressaltar que no presente estudo as condições foram otimizadas, e a capacidade máxima obtida experimentalmente é semelhante à estimada pelo modelo da

isoterma, indicando que estes materiais adsorventes podem ser aplicados no tratamento de efluentes contendo íons metálicos.

Em relação à remoção de  $Pb^{2+}$ , observa-se na Tabela 19 que os adsorventes NC0.6 e NHC também apresentaram uma capacidade de adsorção de  $Pb^{2+}$  superior à maioria dos adsorventes apresentados, sendo superior à adsorção apresentada pelos carvões comerciais Minotaur e Norit. Ressalta-se que o material NC0.6 apresentou maior eficiência do que as resinas comerciais CMC e Duolite, sendo semelhante à apresentada pela resina Amberlite 200 na remoção de  $Pb^{2+}$  do meio aquoso.

**Tabela 19.** Comparação da capacidade de adsorção máxima de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  dos adsorventes NHC e NC0.6 com outros adsorventes descritos na literatura

Adsorventes	$q_{max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )		
	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	Referência
Torta de nabo (NC0.6)	0,52	1,72	Este estudo
Torta de nabo (NHC)	0,57	1,30	Este estudo
Bentonita	0,26		199
Bagaço de uva	0,48	0,20	201
Borra de café (“ <i>exhausted coffee</i> ”)	0,01		202
Cinzas de bagaço	0,01		203
Carvão ativo granular	0,03		204
Carvão comercial MINOTAUR	0,81	1,23	41
Carvão comercial NORIT C GRAN	0,25	0,67	41
Carvão de casca de amendoim 8-4-4-N	0,42	0,94	41
Casca de arroz modificada com NaOH	0,18		43
Cascas de amendoim modificadas com ácido cítrico	0,36	0,37	133
Cascas de amendoim modificadas com ácido cítrico	0,05	0,14	42
Cascas de cítricos protonados		0,90	143
Espiga de milho	0,08	0,04	151
Espiga de milho modificadas com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,6 mol L <sup>-1</sup>	0,59	1,55	151
Resina Amberlite 200	1,80	1,80	151
Resina Amberlite IRC-718	1,30	2,30	151
Resina CMC (carboximetilcelulose)	0,61	1,50	151
Resina Duolite GT-73	0,49	1,20	151
Torta de pinhão manso	0,77		48
Zeolita 4A	0,27		199

### 5.2.7. Estudos de adsorção-dessorção em coluna

Devido o processo adsorptivo de íons metálicos ser baseado, principalmente, em uma reação de troca iônica entre íons  $H^+$  e  $M^{n+}$  e em reações de complexação, o processo de dessorção pode ser favorecido pela diminuição do pH do meio ou pelo uso de agentes complexantes. Diante disso, os experimentos de dessorção foram realizados com uma solução ácida de  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para verificar a possibilidade de reuso do adsorvente NHC, este material foi submetido a uma série de experimentos de sorção e dessorção em coluna (adsorção-dessorção). Os resultados da recuperação de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  adsorvidos pelo material NHC em 4 ciclos de adsorção-dessorção são apresentados na Tabela 20.

Esse estudo demonstrou que, praticamente, todos os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em solução foram removidos pelo adsorvente NHC. Observa-se que menos de  $0,01 \text{ mg}$  de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  permaneceram em solução. O experimento de dessorção mostrou que  $1,0 \text{ mL}$  da solução de  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi capaz de remover  $Cd^{2+}$  completamente do material NHC, alcançando uma recuperação de  $100 \%$  e uma redução de 10 vezes no volume onde o metal estava contido. A dessorção de  $Pb^{2+}$  foi de aproximadamente  $91\%$ , que também indica uma boa eficiência do processo. Dessa forma, pode-se inferir que a recuperação de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  foi satisfatória e eficiente usando o eluente  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A eficiência do  $HNO_3$  como eluente é baseada na competição entre íons  $H^+$  do ácido e os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelos sítios ativos do adsorvente, sendo os íons metálicos liberados quando a concentração do eluente ácido é suficientemente alta.

A regeneração do material usando um ácido diluído demonstrou o potencial de reuso do adsorvente ou do metal dessorvido com geração mínima de resíduos. O adsorvente regenerado foi usado em mais três ciclos consecutivos sem saturação dos sítios e sem perda de sua capacidade adsorptiva, indicando que este material pode ser usado, no mínimo, por quatro ciclos consecutivos. Este resultado demonstra a potencialidade do material proposto neste trabalho para o tratamento de efluentes ou águas naturais contendo  $Cd^{2+}$  e/ou  $Pb^{2+}$ .

**Tabela 20.** Capacidade de adsorção-dessorção do material NHC em mini-coluna com solução monometálica contendo 0,1 mg do metal sob fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>

$M^{2+}$	massa $M^{2+}$ adsorvido* (mg)	$q_e$ (m g <sup>-1</sup> )	Adsorção (%)	Eluente (HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> )	massa $M^{2+}$ dessorvido** (mg)	Dessorção (%)
<b>Cd<sup>2+</sup></b> (1° ciclo)	0,0902	1,3	100,0	1° ciclo	0,0898	99,9
				2° ciclo	0,0072	
				3° ciclo	0,0005	
Cd <sup>2+</sup> (2° ciclo)	0,0902	1,3	99,9	1° ciclo	0,0899	101,8
				2° ciclo	0,0092	
				3° ciclo	0,0004	
Cd <sup>2+</sup> (3° ciclo)	0,0901	1,3	99,9	1° ciclo	0,0938	98,6
				2° ciclo	0,0022	
				3° ciclo	0,0003	
Cd <sup>2+</sup> (4° ciclo)	0,0901	1,3	99,9	1° ciclo	0,0938	101,9
				2° ciclo	0,0053	
				3° ciclo	0,0004	
<b>Pb<sup>2+</sup></b> (1° ciclo)	0,0835	1,2	87,0	1° ciclo	0,0960	96,0
				2° ciclo	0,0068	
				3° ciclo	0,0028	
Pb <sup>2+</sup> (2° ciclo)	0,0932	1,3	97,1	1° ciclo	0,0810	90,6
				2° ciclo	0,0140	
				3° ciclo	0,0045	
Pb <sup>2+</sup> (3° ciclo)	0,0927	1,3	96,5	1° ciclo	0,0810	82,7
				2° ciclo	0,0074	
				3° ciclo	0,0023	
Pb <sup>2+</sup> (4° ciclo)	0,0929	1,3	96,7	1° ciclo	0,0928	92,8
				2° ciclo	0,0064	
				3° ciclo	0,0030	

\* massa  $M^{2+}$  presente em 10 mL de solução monometálica (10 mg L<sup>-1</sup>) = 0,1 mg

\*\* massa  $M^{2+}$  eluído em 1 mL do eluente (HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>)

### 5.2.7. Adsorção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em sistemas multimetálicos

Todos os resultados apresentados anteriormente foram obtidos por meio de experimentos realizados com soluções contendo um único íon metálico (sistema monometálico). Entretanto, em uma efluente industrial podem existir vários íons metálicos e, por esse motivo, realizou-se o processo de adsorção com uma solução contendo Cd<sup>2+</sup> e

Pb<sup>2+</sup> e outros íons metálicos para avaliar a seletividade pelos sítios ativos dos adsorventes NC0.6 e NHC. Assim a adsorção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> foi avaliada em sistemas contendo simultaneamente Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> a fim de inferir sobre a eficiência do material para o tratamento de um efluente industrial. Esses íons interferentes foram selecionados porque são frequentemente encontrados em efluentes industriais gerados por várias indústrias e estão presentes na “Lista de poluentes prioritários” da Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (em inglês USEPA), devido à toxicidade que apresentam <sup>22</sup>. Os resultados são mostrados na Tabela 21.

**Tabela 21.** Eficiência de remoção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em sistemas multimetálicos pelos materiais adsorventes NC0.6 e NHC

Íon	C <sub>inicial</sub> (mg L <sup>-1</sup> )*		C <sub>final</sub> (mg L <sup>-1</sup> )*		Remoção (%)	
	NC0,6	NHC	NC0,6	NHC	NC0,6	NHC
Cd <sup>2+</sup>	10,5	9,6	0,9	7,7	92	21
Pb <sup>2+</sup>	9,1	9,6	0,9	1,4	90	85
Zn <sup>2+</sup>	17,8	24,9	6,1	19,5	66	22
Mn <sup>2+</sup>	16,3	23,5	6,6	20,5	41	13
Ni <sup>2+</sup>	20,1	22,8	11,1	20,7	45	9
Ca <sup>2+</sup>	23,0	22,5	16,2	21,1	29	6

\* Concentração baseada na quantificação FAAS (C<sub>teórica</sub>: Cd<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; Pb<sup>2+</sup>: 9 mg L<sup>-1</sup>; Zn<sup>2+</sup>: 20 mg L<sup>-1</sup>; Mn: 20 mg L<sup>-1</sup>; Ni<sup>2+</sup>: 20 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup>: 25 mg L<sup>-1</sup>; C<sub>adsorvente</sub>: 2,0 g L<sup>-1</sup>. V: 10,0 mL; t<sub>agitação</sub>: 120 min; T: 26 ± 1°C).

O adsorvente NC0.6 apresentou alta eficiência tanto na remoção de Cd<sup>2+</sup> (92%) como de Pb<sup>2+</sup> (90%). Mesmo em um sistema multimetálico o material NC0.6 apresentou capacidade adsortiva para outros íons, pois também foram adsorvidos e em diferentes proporções: 66% para Zn<sup>2+</sup>, 45% para Ni<sup>2+</sup>, 41% para Mn<sup>2+</sup> e 29 % para Ca<sup>2+</sup>. Além disso, observa-se que o processo adsortivo de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> não foi afetado pela presença desses outros íons metálicos pelos sítios ativos do adsorvente NC0.6. Assim, este adsorvente poderia ser empregado no tratamento de efluentes industriais para remover seletivamente os íons Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Em relação à remoção de Pb<sup>2+</sup> o adsorvente NHC também apresentou boa eficiência (85%). Entretanto para o Cd<sup>2+</sup>, o material NHC não apresentou uma boa eficiência de remoção em sistemas multimetálicos, pois a adsorção desse íon foi grandemente afetada pela presença dos íons interferentes. Em contrapartida, o material NHC pode ser utilizado comum adsorvente potencial para remoção de Pb<sup>2+</sup> de efluentes industriais ricos em Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, já que sua capacidade de remoção de Pb<sup>2+</sup> não foi afetada significativamente pela presença desses íons.

## PARTE 3

### 5.3. Carvão ativado de nabo forrageiro

Apresentam-se a seguir os resultados obtidos com a conversão da torta de nabo forrageiro em carvão ativado obtido por ativação física com  $\text{CO}_2$  (CA) e tratado quimicamente com ácido nítrico concentrado (CAT) para introduzir grupos contendo oxigênio e nitrogênio na sua superfície. Os carvões ativados foram caracterizados e o processo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi realizado em batelada usando sistemas monometálicos e a eficiência adsortiva foi avaliada pelas isotermas de Freundlich e Langmuir.

#### 5.3.1. Caracterização do carvão ativado

##### 5.3.1.1. Área superficial

A área superficial específica, bem como o volume e diâmetro dos poros formados durante o processo de carbonização e ativação da torta de nabo forrageiro foram medidos pela adsorção de nitrogênio, conforme método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). As características texturais são apresentadas na Tabela 22.

**Tabela 22.** Comparação das características texturais obtidas para os materiais *in natura*, modificados quimicamente e carvões ativados produzidos a partir da torta de nabo

<b>Torta de nabo</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume total de Poro (cc/g)</b>	<b>Diâmetro médio de poro (nm)</b>
NIN	0,0192	0,00074	153,5888
NC0,6	0,2802	0,00055	7,7903
NC1,0	0,3737	0,00057	6,0789
NHC	0,3551	0,00073	8,1781
NH	0,5004	0,00071	5,7115
CA	0,0873	0,00182	-----
CAT	4,7819	0,01095	9,1630

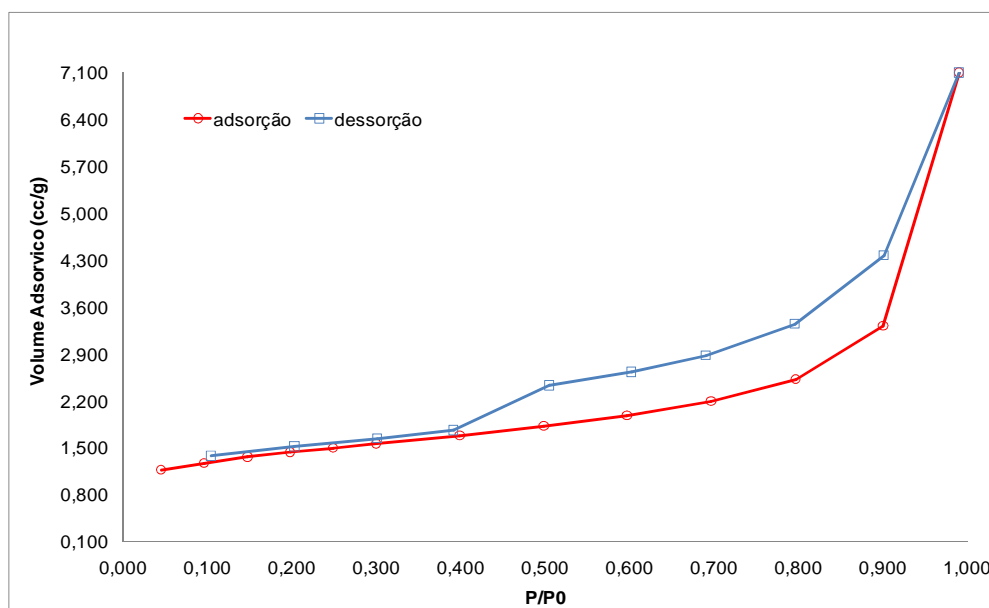
As áreas superficiais obtidas para os adsorventes CA e CAT foram 0,08 e 4,78 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente. Observa-se que os processos de carbonização e ativação conferiram aos materiais obtidos uma área superficial específica superior à do material *in natura* (NIN), sendo maior área a apresentada pelo CAT. Além desse parâmetro, pode-se observar também que os materiais CA e CAT apresentaram maior volume de poros em relação aos materiais NIN e modificados quimicamente, cerca de 2 e 15 vezes maior, respectivamente, o que pode indicar uma boa capacidade adsortiva.

A área superficial do CA após oxidação aumentou cerca de 55 vezes, aproximadamente, mas ainda permanece pequena; entretanto, essa área é superior à de outros adsorventes descritos na literatura, tais como carvão ativado de torta de pinhão manso <sup>38</sup>, que apresentou uma área superficial de 1,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, de caule de girassol <sup>89</sup> com área < 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e de caroço de azeitona <sup>54</sup> que apresentou uma área superficial específica de 0,187 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

De acordo com Menendez-Diaz e Martin-Gullon (2006) uma alta capacidade adsortiva de um carvão ativado está relacionada com uma textura porosa adequada e com a natureza e quantidade de grupos funcionais que podem estar presentes na superfície do carvão <sup>205</sup>.

Carvões ricos em microporos (diâmetro < 2 nm) são mais adequados para o estudo de adsorção de gases, enquanto que carvões com meso (diâmetro entre 2 – 50 nm) ou macroporos (diâmetro > 50 nm) são preferíveis para adsorção de solutos em solução, porque os poros mais largos facilitam a difusão do soluto nas partículas <sup>205</sup>. A análise de

BET do CAT indicou que a oxidação com  $\text{HNO}_3$  produziu mais mesoporos na sua superfície, o que pode contribuir para uma maior adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de meios aquosos. Essa característica é confirmada pela isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do CAT obtido da torta de nabo forrageiro apresentada na Figura 37.

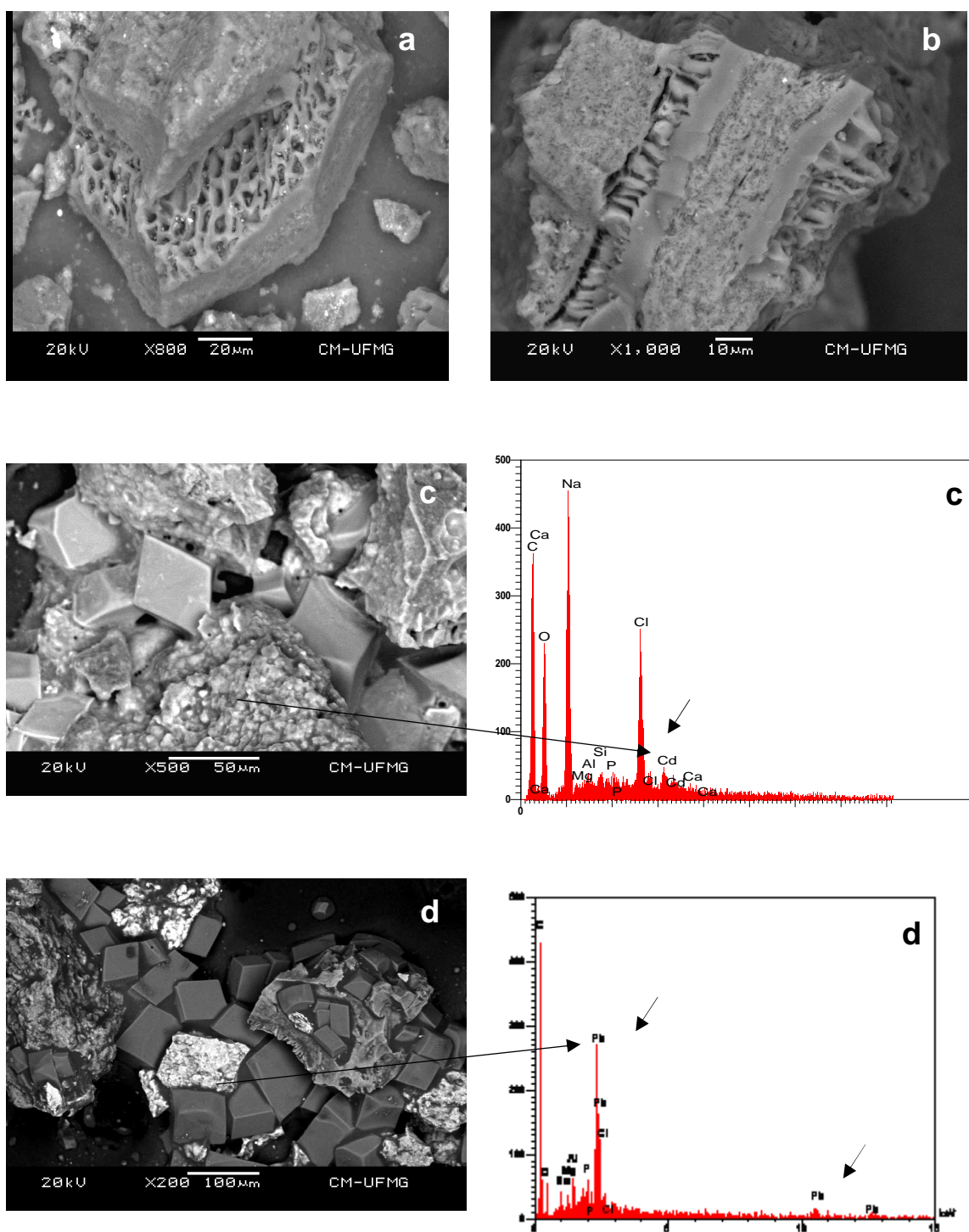


**Figura 37.** Isotherma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  pelo adsorvente CAT.

Observa-se pela Figura 37 que o adsorvente CAT exibiu histerese pronunciada característica de isoterma do tipo V, conforme classificação da IUPAC. Esta isoterma é característica de adsorventes ricos em mesoporos. Assim, a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelo CAT ocorre através de uma difusão rápida da fase fluida para dentro dos mesoporos para então alcançar os microporos, pois carvões mesoporosos possuem a característica de propiciar uma difusão mais rápida do adsorvato para dentro dos microporos do que um carvão com poucos mesoporos.

A morfologia do CA e do CAT antes e após adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pode ser visualizada na Figura 38. Observa-se que a morfologia de CAT após oxidação com  $\text{HNO}_3$  (Figura 38. b) apresentou poros maiores na superfície que o material CA, contribuindo para aumento da área superficial e, possivelmente, da capacidade adsorvativa. Após adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , o material CAT foi analisado pelo sistema SEM-EDS (Figura 38. c-d). Nas micrografias dos adsorventes CAT-Cd (Figura 38. c) e CAT-Pb (Figura 38. d) observam-se zonas esbranquiçadas, que permitem inferir que correspondem ao Cd e ao Pb adsorvido por esses materiais, o que pode ser confirmado pelo EDS.

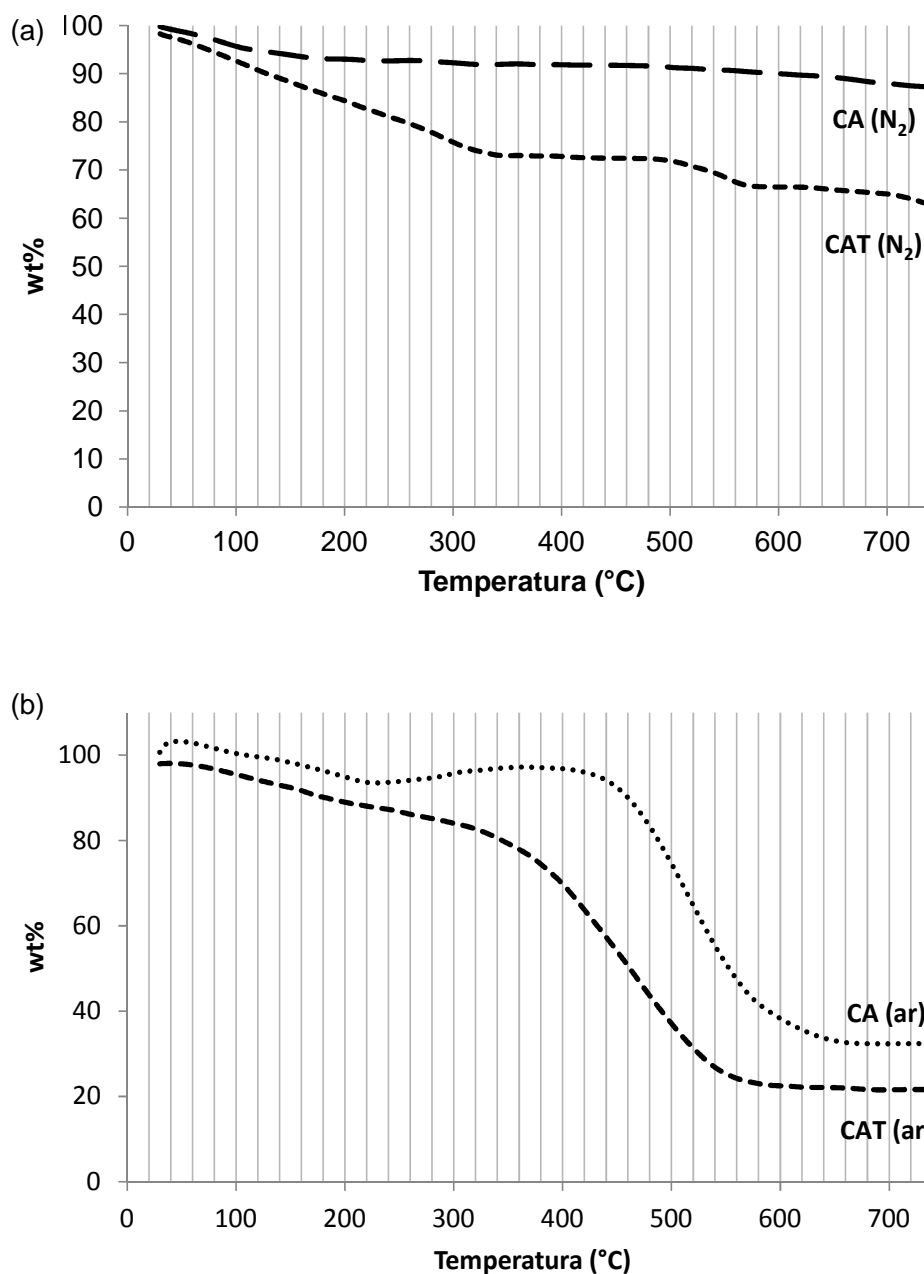




**Figura 38.** Micrografias SEM-EDS revelam a morfologia e a composição de CA (a); CAT (b); CAT após adsorção de Cd<sup>2+</sup> (c) e de Pb<sup>2+</sup> (d).

### 5.3.1.2. TGA e análise elementar

Os perfis da análise termogravimétrica são mostrados na Figura 39.



**Figura 39.** Perfis TGA em atmosfera de N<sub>2</sub> (a) e ar (b) para o carvão ativado (CA) e tratado com HNO<sub>3</sub> (CAT) obtidos da torta de nabo forrageiro

Os materiais analisados possuem comportamentos diferenciados nas atmosferas de ar e nitrogênio quando submetidos à temperaturas superiores a 300°C. O adsorvente CA foi mais resistente a oxidação do que CAT e apresentou maior perda de massa em temperaturas maiores que 450 °C. O percentual de amostra residual obtida em temperaturas próximas de 750 °C revelam um conteúdo significativo de cinzas nos carvões oxidados (aproximadamente 20-30 %). A perda de massa foi maior para CAT, principalmente, devido à oxidação do carvão ativado gerar produtos gasosos <sup>187</sup>. De acordo com Gorgulho e colaboradores (2008) o tratamento químico do carvão ativado pode aumentar o teor de material volátil e diminuir o conteúdo de cinzas, o que pode ser confirmado nos termogramas realizados sob ar atmosférico, onde o carvão oxidado com HNO<sub>3</sub> apresentou maior perda de massa do que o carvão não oxidado <sup>185</sup>. O material volátil está relacionado a produtos liberados durante a decomposição de grupos funcionais, e os resultados observados estão de acordo com o aumento do teor de oxigênio e nitrogênio verificados pela análise elementar <sup>185</sup>.

A Tabela 23 apresenta as concentrações de nitrogênio e hidrogênio nos materiais CA e CAT. O adsorvente CAT mostra alto teor de nitrogênio e hidrogênio. O aumento na concentração de nitrogênio no carvão oxidado com ácido nítrico é atribuído, geralmente, à habilidade desse ácido em gerar íons nitrônio (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>), os quais são capazes realizar reações de nitração de anéis aromáticos na superfície do carvão <sup>185; 197</sup>, sendo que a superfície do carvão ativado possui anéis aromáticos em sua superfície.

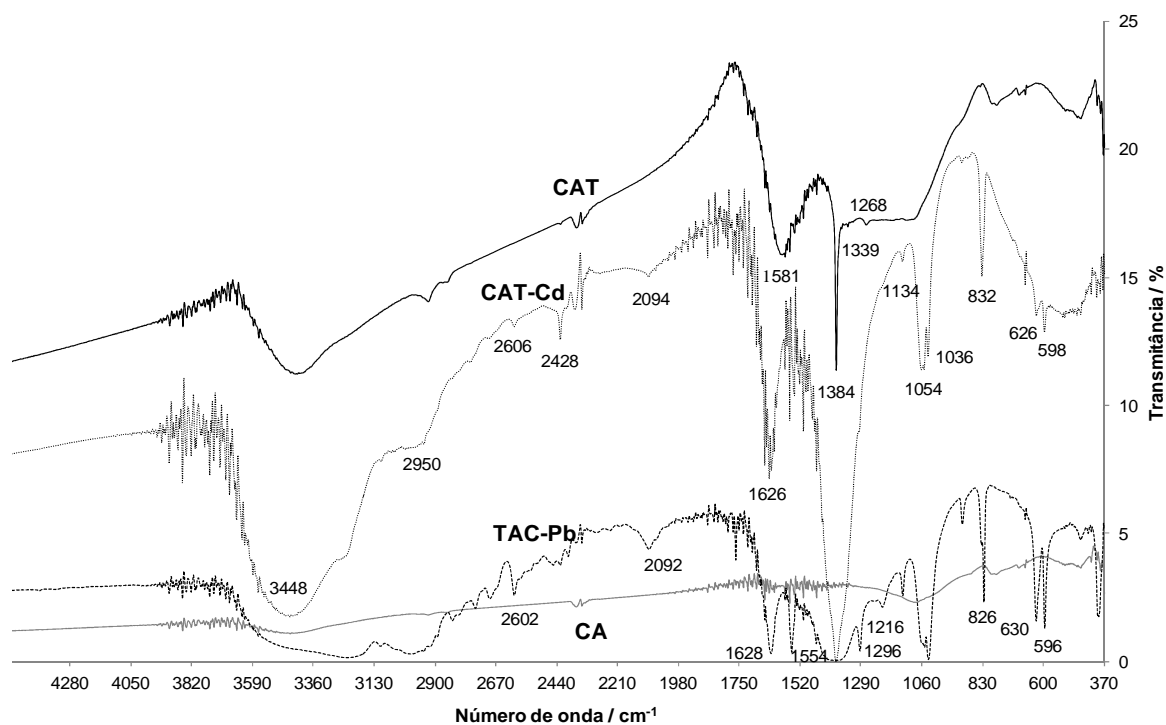
**Tabela 23.** Análise elementar do carvão ativado (CA) e funcionalizado (CAT)

Carvão	Análise elementar (%)		
	C	H	N
CA	57,0	0,61	4,81
CAT	49,7	0,81	6,79

### 5.3.1.3. FTIR, PT e pH<sub>pCZ</sub>

O efeito da oxidação com HNO<sub>3</sub> foi posteriormente investigado por FTIR e por TP a fim de obter maiores informações sobre o tipo e a distribuição de grupos funcionais oxigenados na superfície do adsorvente CAT. A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do material pode ajudar na previsão do potencial adsorptivo do carvão obtido. A TP pode detectar grupos oxigenados como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas e espécies básicas. Entretanto, grupos nitro não podem ser detectados pelo método de titulação<sup>39; 142; 143; 192; 197</sup>. Dessa forma, as análises por FTIR foram realizadas para completar a caracterização qualitativa da superfície dos adsorventes CA e CAT, e para verificar se ocorreram as reações de nitração em CAT. A Figura 40 apresenta os espectros FTIR dos materiais carbonáceos e pode-se observar que o espectro de CA é significativamente diferente de CAT.

Estes espectros mostram uma banda característica –OH em ~3440 cm<sup>-1</sup>, e a presença de anéis aromáticos substituídos pode ser confirmada entre 830 e 672 cm<sup>-1</sup>. No espectro do adsorvente CAT aparecem modificações, especialmente na região entre 1800-900 cm<sup>-1</sup>. Por exemplo, CAT apresentou uma larga banda em 3400 cm<sup>-1</sup> que é característica de estiramento O-H de grupos carboxílicos ou de grupos –OH de fenóis e lactonas<sup>112</sup>. A banda em 1384 cm<sup>-1</sup> indica a presença de grupos amino. O adsorvente CAT mostra duas fortes bandas de vibrações de estiramento em, aproximadamente, 1581 e 1384 cm<sup>-1</sup>. Tipicamente, em sistemas carbonáceos sólidos, os grupos nitro superficiais apresentam duas bandas fortes, sendo uma entre 1600-1500 cm<sup>-1</sup> e a outra entre 1390-1300 cm<sup>-1</sup><sup>39; 142; 143; 192; 197</sup>. Estas bandas, portanto, confirmam a presença de grupos nitro na superfície do carvão como resultado do método de oxidação/nitração. A forte absorção entre 1300-900 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a várias ligações C-O, tais como em éteres, fenóis e grupos hidroxilas<sup>34</sup>. As mudanças nas intensidades e no alargamento das bandas entre 1300-900 cm<sup>-1</sup> podem ser devido à formação de vários grupos oxigenados e de estruturas que contém ligações N=O (grupos nitro) bem como de espécies oxigenadas. Desta forma, essa modificação pode ser relacionada ao aumento da acidez da superfície do carvão ativado após a oxidação.



**Figura 40.** Espectros FTIR do carvão ativado (CA) e tratado com  $\text{HNO}_3$  (CAT) antes e após adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os espectros de absorção na região do infravermelho do adsorvente CAT ligado ao Pb (CAT-Pb) e ao Cd (CAT-Cd) foram apresentados também na Figura 40. As principais mudanças no espectro aparecem nas regiões entre  $3400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1640\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ . As bandas aproximadamente em  $3234$ ,  $3114$ ,  $2940$ ,  $2608$ ,  $2428$ ,  $2094$ ,  $1626$ ,  $1134$ ,  $1054$ ,  $1036$ ,  $906$ ,  $832$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  aparecem nos espectros de CAT após contato do adsorvente com os íons Cd e Pb em solução, indicando que ocorreram interações entre os íons metálicos e a superfície do adsorvente CAT. Vale ressaltar que houve alargamento da banda em  $1384\text{ cm}^{-1}$ , e a banda em  $1581\text{ cm}^{-1}$  deslocou-se para  $1626\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$  indicando a participação de grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Além disso, surge uma banda em  $1554\text{ cm}^{-1}$  e as ligações de metais com átomos de nitrogênio ou oxigênio também podem ser identificadas na região de baixa frequência (abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$ ) pois quando essas ligações ocorrem, as vibrações das ligações de carbono-oxigênio sofrem algum tipo de deslocamento. Pode-se observar que os espectros dos adsorventes TAC-Cd e TAC-Pb apresentaram deslocamentos nas bandas abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a interação com os íons metálicos. Diante desses resultados, pode-se inferir que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram adsorvidos, principalmente, por grupos ativos, tais como grupos hidroxilas ( $-\text{OH}$ ), grupos amino ( $-\text{NH}$ ) e grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ )<sup>142; 143; 192; 197</sup>

Os resultados da TP para as constantes de acidez e a concentração de sítios para cada pKa são apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24.** Resultados da titulação potenciométrica dos materiais CA e CAT

Adsorvente	pK <sub>a</sub> 4-5	pK <sub>a</sub> 6-8	pK <sub>a</sub> 9-10	Total	
				grupos	pcz
CAT	4,7*	7,3	9,8	(0,356)	6,16 ± 0,02
	(0,097 ± 0,002)**	(0,069 ± 0,005)	(0,190 ± 0,006)		
CA		6,6	8,7	(0,055)	6,60 ± 0,04
		(0,032 ± 0,006)	(0,023 ± 0,002)		

\* Valores de pK<sub>a</sub>

\*\* Concentração de grupos funcionais em mmol g<sup>-1</sup>

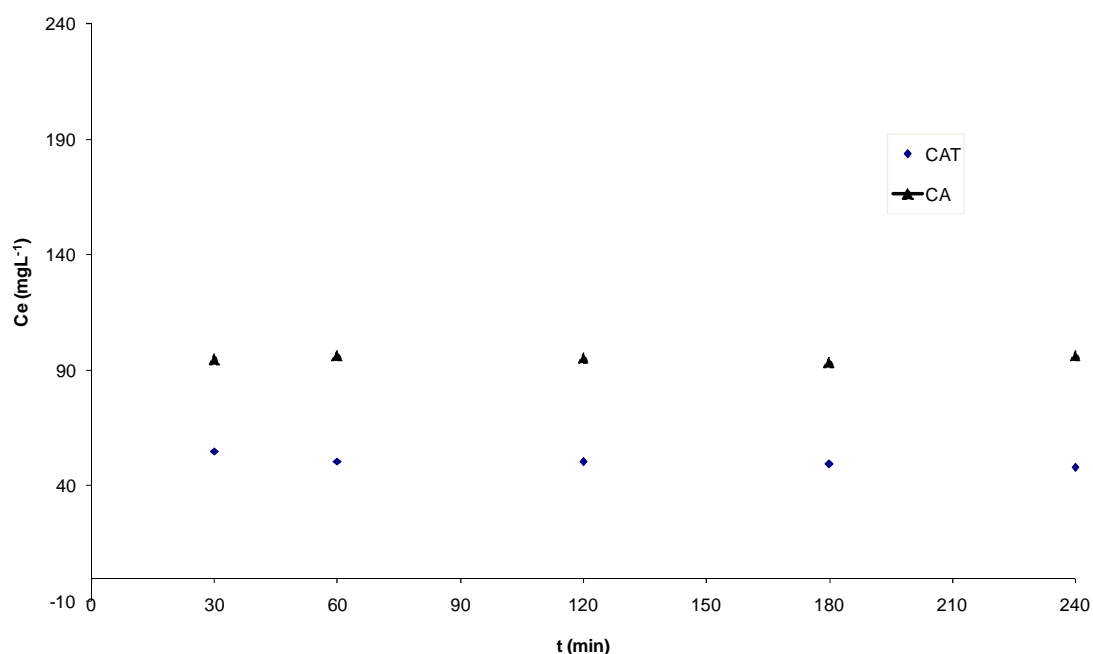
O adsorvente CA é caracterizado por uma baixa concentração de grupos funcionais ácidos na sua superfície. Entretanto, a oxidação com ácido nítrico aumentou o número de grupos ácidos, o que foi confirmado pela concentração de sítios ativos com pKa's menores do que 6. Ácidos carboxílicos geralmente apresentam valores de pKa entre 4,0-6,0. O número de grupos básicos (pKa > 8) foi aumentado significativamente, em aproximadamente 3 vezes. O ácido nítrico é capaz de realizar oxidação/nitração, introduzindo grupos funcionais como fenóis e grupos nitro em anéis aromáticos<sup>197</sup>. Entretanto, para a faixa de pKa entre 8-9, as espécies podem ser atribuídas a ácidos fracos como grupos fenólicos devido à substituição eletrofílica de NO<sub>2</sub> em anéis aromáticos. De forma notável, o número total de grupos funcionais na superfície do adsorvente CAT aumentou aproximadamente 4 vezes em relação ao CA. Além disso, os três principais sítios que diferem na reatividade ácido-base podem ser classificados como sítios ácidos (pKa < 5), sítios neutros que envolvem as lactonas e grupos anidridos (pKa 6-7) e os sítios básicos, nos quais se encontram os grupos amino e hidroxilas (pKa > 8). O material CAT apresenta, pelo menos, três grupos funcionais doadores de prótons em sua superfície. Pelas técnicas de PT e FTIR foi possível confirmar que a oxidação com ácido nítrico introduziu ácidos carboxílicos, lactonas e grupos nitro na superfície de CAT, contribuindo para aumentar a capacidade adsorptiva do material. Assim, o mecanismo de adsorção pode estar relacionado aos diferentes grupos funcionais, como -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH, e fibras carbonáceas (C<sub>x</sub>OH), os quais podem dissociar-se em diferentes faixas de pH devido às suas constantes de dissociação e, conseqüentemente podem apresentar comportamentos diferentes de ligação

aos íons metálicos na superfície do carvão tanto por processo de troca iônica como por complexação.

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) da superfície dos materiais CA e CAT foi determinado e os resultados também são apresentados na Tabela 24. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  influencia o processo de adsorção, pois representa o pH no qual a densidade de carga elétrica na superfície do carvão é eletricamente neutra. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  para CA e CAT foi 6,60 e 6,16, respectivamente. Esses resultados indicam que a superfície de CAT possui predominância de cargas negativas em meios cujos pHs são maiores que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ . Assim, devido à abundância de cargas negativas na superfície do carvão, a adsorção de cátions metálicos, como  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , é favorecida. Esses resultados indicam que a força eletrostática é o principal mecanismo da adsorção de cátions metálicos em meios cujos pHs são maiores que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ . Diante disso, os experimentos de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  envolvendo os adsorventes CA e CAT devem ser realizados em  $\text{pH}_{\text{meio}}$  ( $6,8 \pm 0,2$ )  $>$   $\text{pH}_{\text{pcz-CA}}$  ( $6,60 \pm 0,04$ ) e  $>$   $\text{pH}_{\text{pcz-CAT}}$  ( $6,16 \pm 0,02$ ), respectivamente, entretanto o pH do meio não deve ser superior a 7, para prevenir precipitação de hidróxidos metálicos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  <sup>119</sup>. Por essa razão, os estudos de adsorção pelos materiais CA e CAT foram realizados em meio tamponado em pH 6,8 com Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 5.3.2. Isoterma de Adsorção

Os experimentos de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram realizados em triplicata em meio aquoso para avaliar a capacidade do adsorvente CAT e CA na remoção de íons metálicos. O tempo de equilíbrio foi determinado para os materiais CA e CAT para a adsorção de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  durante o intervalo de 30 a 240 min e os resultados são apresentados na Figura 41. O processo de adsorção parece ocorrer rapidamente e mantém-se constante ao longo do tempo. Os materiais CA e CAT apresentaram perfis semelhantes. O tempo de agitação de 120 min foi selecionado para o estudo de isotermas.



**Figura 41.** Tempo de equilíbrio obtido para os materiais CA e CAT para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

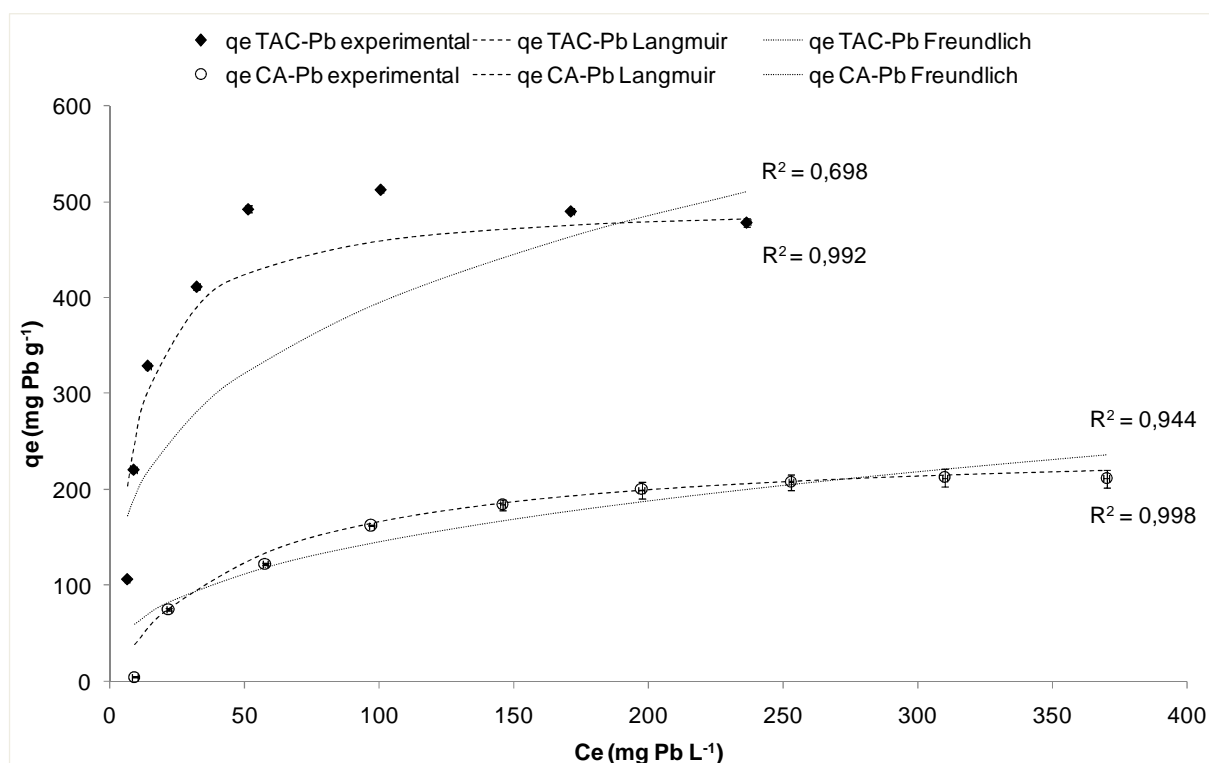
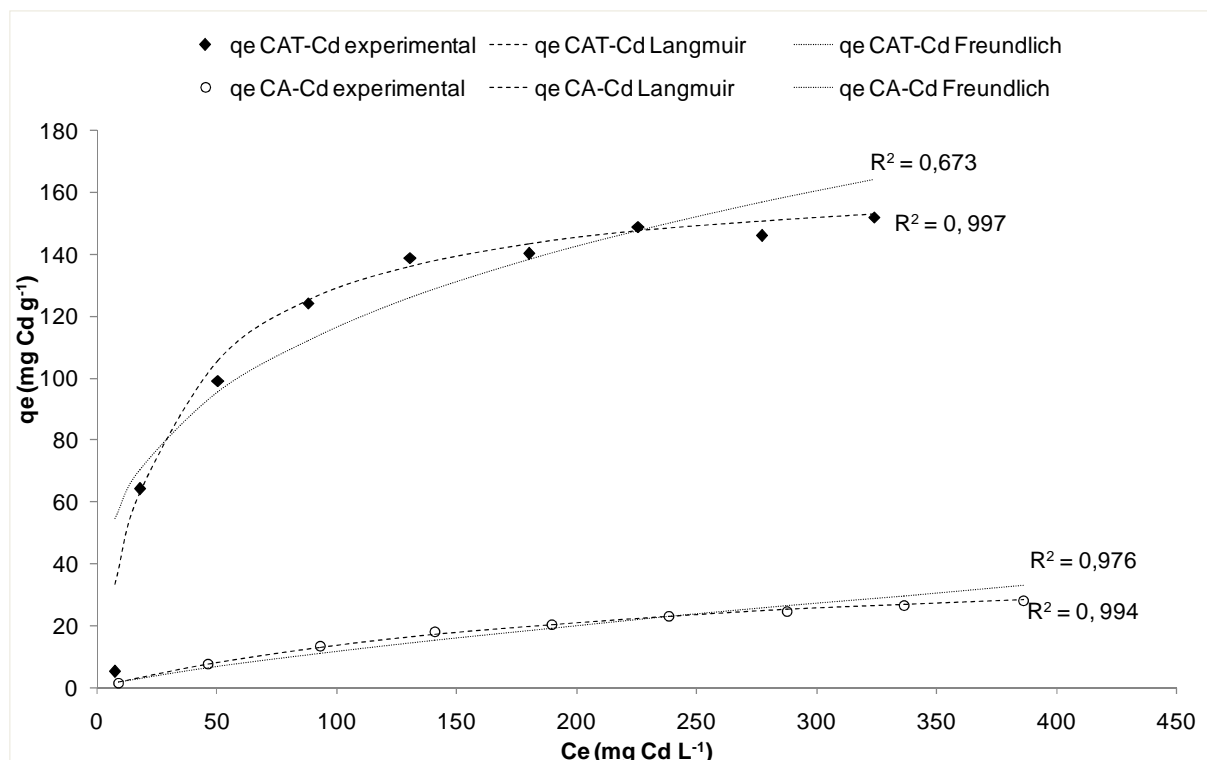
As isotermas de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram determinadas variando a concentração inicial do íon metálico ( $10,00 - 400,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e mantendo a dosagem do adsorvente constante ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ). O experimento foi realizado em batelada por 120 min, sob temperatura ambiente, agitação de 200 rpm e em meio tamponado em pH 6,8 com Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração do íon metálico no equilíbrio foi aplicada nas equações dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich em suas formas linearizadas <sup>182</sup>. Os parâmetros obtidos pelas equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 25. As isotermas obtidas para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  usando os materiais CA e CAT são mostradas na Figura 42.



**Tabela 25.** Comparação dos coeficientes das isotermas e parâmetros estatísticos para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos carvões CAT e CA

Isoterma	$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$	
	CAT	CA	CAT	CA
<i>Langmuir</i>				
$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,037	0,004	0,111	0,020
$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ / $\text{mmol g}^{-1}$ )	166,7/1,48	45,5/ 0,405	500,0/2,41	250,0/1,21
$R^2$	0,997	0,994	0,992	0,998
<i>Freundlich</i>				
$K_F$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	74, 5	0,360	100,2	26,8
$n_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	4,42	1,32	2,98	2,72
$R^2$	0,673	0,976	0,698	0,944

Observa-se que para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por TAC, o modelo de Langmuir apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais ( $R^2$ : 0,997 e 0,992, respectivamente) do que o modelo da isoterma de Freundlich ( $R^2$ : 0,673 e 0,698, respectivamente). Os valores de  $q_{\max}$  calculados pela isoterma de Langmuir para o  $\text{Cd}^{2+}$  ( $q_{\max}$ : 166,7  $\text{mg Cd g}^{-1}$ / 1,48  $\text{mmol Cd g}^{-1}$ ) e para o  $\text{Pb}^{2+}$  ( $q_e$ : 500,0  $\text{mg Pb g}^{-1}$ / 2,41  $\text{mmol Pb g}^{-1}$ ) são muito semelhantes aos resultados obtidos experimentalmente ( $q_e$ : 151,9  $\text{mg Cd g}^{-1}$ / 1,36  $\text{mmol Cd g}^{-1}$ ) e  $q_e$ : 477,4  $\text{mg Pb g}^{-1}$ / 2,30  $\text{mmol Pb g}^{-1}$ ) para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente) indicando que a adsorção desses íons pelo adsorvente CAT segue um modelo de monocamada (Figura 42).



**Figura 42.** Isothermas de adsorção de Cd<sup>2+</sup> (a) e Pb<sup>2+</sup> (b) pelo carvão tratado com HNO<sub>3</sub> (CAT) e pelo carvão ativado (CA) ( $C_{\text{adsorvente}}: 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{\text{Cd}^{2+}} \text{ e } \text{Pb}^{2+}: 10,00 - 400,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T: 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{agitação}}: 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH}: 6,8 \pm 0,2$  - Tampão Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

A capacidade adsortiva de CAT foi comparada a de outros adsorventes usados na remoção dessas espécies nos tratamentos de efluentes (Tabela 26). Observa-se que o adsorvente CAT exibiu alta capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , superior a de outros adsorventes usados comercialmente. CAT mostrou uma capacidade máxima de adsorção para  $\text{Pb}^{2+}$  ( $q_{\text{max}} = 500,0 \text{ mg g}^{-1}$ ) significativamente maior do que a capacidade de adsorção de alguns dos melhores carvões ativados comerciais, como NORIT C GRAIN ( $139 \text{ mg g}^{-1}$ ), MINOTAUR ( $255 \text{ mg g}^{-1}$ ), DARCO ( $80 \text{ mg g}^{-1}$ ) e GAC-HD 400 ( $30 \text{ mg g}^{-1}$ )<sup>27; 41; 43</sup>. Semelhantemente, a capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $q_{\text{max}} = 166,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi significativamente maior do que a de MINOTAUR ( $91 \text{ mg g}^{-1}$ ), NORIT C GRAIN ( $28 \text{ mg g}^{-1}$ ), DARCO ( $27 \text{ mg g}^{-1}$ ) e GAC ( $3 \text{ mg g}^{-1}$ ). Assim, CAT apresentou um potencial significativo como adsorvente alternativo para a remoção de metais tóxicos no tratamento de efluentes industriais. Apesar de seu processo de produção utilizar como matéria-prima um agrossíduo abundante e de baixo custo e, como agente funcionalizante um ácido oxidante que não requer remoção e reciclagem, o custo de produção ainda necessita ser otimizado para propiciar a obtenção de um material adsortivo eficiente e mais acessível que alguns carvões comerciais.

**Tabela 26.** Capacidades de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) por carvões ativados

Carvão ativado	Cd	Pb	Referência
NORIT C GRAN	28	139	41
MINOTAUR	91	255	41
DARCO 12 x 40	27	80	41
Carvão de casca de amendoim (8-4-4-N)	47	195	41
ACF	146	-	27
GAC-HD 400	-	30	27
GAC	3,37	-	43
PAC	3,37	-	43
TAC	<b>166,7</b>	<b>500,0</b>	<b>Este estudo</b>

### 5.3.3. Estudos de adsorção-dessorção em coluna

Para verificar a possibilidade de reuso do adsorvente CAT, ele foi submetido a uma série de experimentos de adsorção-dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em sistema monometálico em coluna. Considerando que o processo adsorptivo ocorre, principalmente, por meio de reação de troca iônica entre os íons  $\text{H}^+$  e o íon metálico e por formação de complexos de superfície, pode-se favorecer o processo de recuperação (dessorção) do íon metálico pela diminuição do pH da solução e pelo uso de agentes complexantes. Dessa forma, para avaliar a dessorção dos íons metálicos adsorvidos foram usadas água ultrapura, soluções ácidas ( $\text{HNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e de um agente complexante (EDTA 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Para avaliar a capacidade adsorptiva do material CAT, este foi submetido a vários ciclos de adsorção-dessorção.

Os resultados da recuperação dos íons metálicos usando diferentes eluentes por quatro ciclos de adsorção e dessorção foram apresentados na Tabela 27. Os experimentos de dessorção mostraram que 1,0 mL das soluções de  $\text{HNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e EDTA 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  foram capazes de dessorver o íon  $\text{Pb}^{2+}$  completamente do material CAT. Percentuais semelhantes de dessorção foram obtidos na recuperação de  $\text{Cd}^{2+}$  quando as soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  foram usadas. Apesar da dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$  obtida em solução de EDTA ter sido a menor (cerca de 87%), esse percentual indica uma boa eficiência do processo. Em contrapartida, a água ultrapura apresentou pequena capacidade dessorptiva, pois foi capaz de remover os íons metálicos ligados superficialmente na matriz do adsorvente por meio da fraca ligação de van der Waals.

Vale ressaltar que, após quatro ciclos de adsorção-dessorção, o adsorvente CAT não perdeu sua capacidade de adsorção, demonstrando que este material pode ser reutilizado por vários ciclos consecutivos de um processo adsorptivo.

**Tabela 27.** Capacidade de adsorção e dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelo material CAT em mini-coluna tratada com solução monometálica contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  sob fluxo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$

Metal	Eluente	Capacidade ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Adsorção (%)	Dessorção (%)
$\text{Cd}^{2+}$	Água ultrapura	1,38	98	30
	$\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	1,38	98	100
	EDTA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$	1,32	89	87
	$\text{HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	1,34	96	99
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	1,14	96	99
	EDTA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$	1,13	95	98
	$\text{HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	1,19	97	100

#### 5.3.4. Avaliação preliminar de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em sistemas multimetálicos

A sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi avaliada em sistemas multimetálicos contendo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a fim de simular um efluente industrial, da mesma forma como realizado para os materiais modificados e os resultados foram apresentados na Tabela 28.

O adsorvente CAT apresentou alta eficiência na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  (98%) e  $\text{Cd}^{2+}$  (94%). Além disso, os outros íons também foram adsorvidos em diferentes proporções: 82% para  $\text{Ni}^{2+}$ , 80% para  $\text{Zn}^{2+}$ , 64% para  $\text{Ca}^{2+}$  e 60% para  $\text{Mn}^{2+}$ . Observa-se que o processo adsorptivo de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  não foi afetado pela competição com outros íons metálicos pelos sítios ativos do adsorvente CAT. Assim, este carvão ativado poderia ser empregado no tratamento de efluentes industriais para remover com eficiência os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Tabela 28.** Eficiência de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em sistemas multimetálicos pelo carvão ativado CAT

Íon	$C_{\text{inicial}}^*$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{final}}^*$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Adsorção (%)
$\text{Pb}^{2+}$	9,2	0,2	98
$\text{Cd}^{2+}$	10,2	0,6	94
$\text{Zn}^{2+}$	19,6	3,9	80
$\text{Mn}^{2+}$	18,9	7,6	60
$\text{Ni}^{2+}$	18,5	3,3	82
$\text{Ca}^{2+}$	23,9	8,7	64

\* Concentração do íon metálico em solução determinada por FAAS ( $C_{\text{adsorvente}}$ :  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $V$ :  $10,0 \text{ mL}$ ;  $t_{\text{agitação}}$ :  $120 \text{ min}$ ;  $T$ :  $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 6. CONCLUSÃO

Os estudos de adsorção realizados com tortas de oleaginosas *in natura* de nabo forrageiro, pinhão manso, mamona, pequi, tremoço e girassol mostraram que esses resíduos da produção do biodiesel apresentam capacidade de adsorver íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) do meio aquoso, embora essa remoção seja pequena.

A caracterização química dos materiais realizada pelas técnicas de FTIR e TP permitiu determinar e quantificar os principais grupos ativos envolvidos no processo de adsorção dos íons metálicos bem como os seus pKas. Além disso, foi possível verificar, através do aumento ou da inclusão de grupos funcionais como hidroxilas, ésteres, ácidos carboxílicos, íons carboxilatos e grupos nitro, de acordo com o tipo de reação química realizada, que as modificações químicas foram realizadas com sucesso na superfície dos adsorventes.

As modificações químicas realizadas com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , aumentaram significativamente o número de grupos funcionais ácidos (carboxílicos) na superfície dos adsorventes, o que contribuiu para uma maior remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Os materiais obtidos após modificação química com  $\text{NaOH}$  e ácido cítrico nos adsorventes derivados das tortas de nabo forrageiro (NHC), pinhão manso (PHC), pequi (QHC), tremoço (THC), mamona (MHC) e girassol (GHC) após modificação química com  $\text{NaOH}$  e ácido cítrico apresentaram capacidade de adsorção aumentada para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , sendo que o material NHC apresentou a maior eficiência de remoção tanto de  $\text{Cd}^{2+}$  como de  $\text{Pb}^{2+}$  em meio aquoso, porém foi semelhante à capacidade adsorviva do material MHC para  $\text{Cd}^{2+}$  e à do GHC para  $\text{Pb}^{2+}$ .

A capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelo material NHC obtido da torta de nabo forrageiro foi de  $64,0 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$  e o modelo da isoterma de Langmuir proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais e uma capacidade máxima de  $64,1 \text{ mg Cd g}^{-1}$  ( $0,57 \text{ mmol Cd g}^{-1}$ ). O material NC0.6, obtido após modificação química da torta de nabo forrageiro com ácido cítrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , apresentou capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $58,5 \text{ mg Cd g}^{-1}$  /  $0,52 \text{ mmol Cd g}^{-1}$ ) idêntica à obtida experimentalmente ( $58,5 \text{ mg Cd g}^{-1}$ ). Observa-se que, as capacidades máximas apresentadas pelos materiais NC0.6 e NHC na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  são semelhantes e que o processo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  por esses materiais foi otimizado para atingir a capacidade máxima de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  do meio aquoso.

Na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , os materiais NC0,6 e NHC apresentaram capacidades máximas ( $q_{max}$ ) de adsorção semelhantes à de resinas e de carvões ativados comerciais, sendo de  $357,1 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$  ( $1,72 \text{ mmol Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) adsorvente NC0.6 e de  $270 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$  ( $1,30 \text{ mmol Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) de adsorvente NHC. Esses resultados são semelhantes aos obtidos experimentalmente ( $q_{e\text{NC0.6}} = 300 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ;  $q_{e\text{NHC}} = 268 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ). O modelo de Langmuir proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais de ambos os materiais adsorventes.

Tais resultados sugerem o uso potencial desses adsorventes na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  do meio aquoso. Esses materiais modificados apresentam vantagens sobre alguns adsorventes comerciais, pois além de apresentarem alta capacidade adsortiva de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , o processo de produção é simples e de baixo custo, já que o ácido cítrico e o hidróxido de sódio são reagentes relativamente baratos e de fácil obtenção. Além disso, nos estudos de adsorção-dessorção, esses adsorventes apresentaram potencial para serem usados por, no mínimo, quatro vezes sem perda da capacidade adsortiva, possibilitando a recuperação tanto do íon metálico como do próprio adsorvente.

A partir da torta de nabo forrageiro obteve-se também um carvão ativado tratado com ácido nítrico (CAT), o qual apresentou alta capacidade adsortiva para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  do meio aquoso. Os dados do equilíbrio da adsorção desses íons se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamada. A capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $q_e = 166,7 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$  /  $1,48 \text{ mmol Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) e de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $500,0 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$  /  $2,41 \text{ mmol Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) foram superiores à capacidade de adsorção de carvões ativados comerciais reportados na literatura. O carvão ativado apresentou forte potencial para ser usado como um adsorvente alternativo de baixo custo e de fácil obtenção, pois é derivado de um resíduo abundante da produção do biodiesel e de fácil obtenção. Os estudos de sorção-dessorção indicaram que a interação metal-carvão é reversível e que este material pode ser usado por quatro ciclos consecutivos, apresentando possibilidade de recuperação dos íons adsorvidos e de reutilização do adsorvente.

Os resultados desse estudo indicam que a torta de nabo forrageiro, um subproduto da produção do biodiesel, após modificação química com ácido cítrico (NC0.6) é um candidato promissor para ser usado como adsorvente potencial na remoção de íons metálicos comumente presentes em efluentes industriais. Apresenta vantagens sobre os carvões ativados comerciais, pois além da ótima eficiência adsortiva, seu processo de preparo é simples e de baixo custo.



Embora as modificações químicas realizadas na torta de nabo forrageiro e sua conversão em carvão ativado impliquem em aumento de custo, o uso dos materiais obtidos como adsorventes oferecem benefícios que podem compensar o investimento. Esses materiais apresentaram alta eficiência na adsorção de espécies metálicas, maior do que a do material *in natura* e modificado e é superior ou semelhante à de resinas e carvões comerciais, os quais apresentam alto custo e possuem eficiência limitada na remoção de baixas concentrações de íons metálicos em efluentes.

Devido aos excelentes resultados obtidos na remoção de íons metálicos do meio aquoso, e considerando que a torta de nabo forrageiro é um resíduo abundante e de baixo custo, e acredita-se que seu reuso é importante para garantir a viabilidade da produção do biodiesel a partir de oleaginosas e na importância desses materiais desenvolvidos como adsorventes alternativos às resinas e carvões ativados comerciais.

## 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ❖ Avaliação do sistema proposto para efluentes reais usando os materiais NHC, NC0.6 e CAT.
  
- ❖ Dar continuidade no estudo de adsorção e otimizar o processo de adsorção em batelada usando os adsorventes obtidos das modificações químicas realizadas nas tortas de girassol (GHC, GC0.6, GC1.0) e mamona (MHC, MC1.0, MC0.6), a fim de agregar valor na cadeia de produção do biodiesel com a produção de novos materiais adsorventes de íons metálicos.
  
- ❖ Realizar ensaios em coluna para verificar se a capacidade dos materiais é alterada;
  
- ❖ Avaliar a cinética desses materiais;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, Jan 2009. ISSN 0196-8904.
- <sup>2</sup> VALLE, P. *et al.* Combination of Fractional Factorial and Doehlert Experimental Designs in Biodiesel Production: Ethanolysis of Raphanus sativus L. var. oleiferus Stokes Oil Catalyzed by Sodium Ethoxide. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 5219-5227, Oct 2009. ISSN 0887-0624.
- <sup>3</sup> AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO - ANP. Boletim Mensal de Biodiesel, junho de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>> Acesso em: 22 de julho de 2012.
- <sup>4</sup> ABDALLA, A. L. *et al.* Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **R. Bras. Zootec.**, v. 37, p. 260-268, 2008. ISSN *on-line*: 1806-9290.
- <sup>5</sup> CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE. **Resolução CNPE Nº 6, de 16 de setembro de 2009**. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: [http://www.federalpetroleo.com.br/images/docs/pdf/Resolucao\\_CNPE\\_6.pdf](http://www.federalpetroleo.com.br/images/docs/pdf/Resolucao_CNPE_6.pdf) . Acesso em 02 de abril de 2012).
- <sup>6</sup> AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO - ANP. Boletim Mensal de Biodiesel, fevereiro de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br> > Acesso em: 02 abr 2012.
- <sup>7</sup> MELLO, D. F. *et al.* Evaluation of turnip forage residue extracted from biodiesel production as supplement for grazing beef cattle. **Rev. Bras. Saúde Prod. An.**, v. 9, n. 1, p. 45-56, 2008. ISSN 1519 9940. Disponível em: < <http://www.rbspa.ufba.br> > Acesso em: 5 jul 2010.
- <sup>8</sup> DE SOUZA, A. D. V. *et al.* Chemical characterization of seeds and presscakes of physic nut, radish and crambe. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328-1335, Oct 2009. ISSN 0100-204X.
- <sup>9</sup> OLIVEIRA, A. D. *et al.* Seed quality and optimal spatial arrangement of fodder radish. **Scientia Agricola**, v. 68, n. 4, p. 417-423, Jul-Aug 2011. ISSN 0103-9016.
- <sup>10</sup> ALAKANGAS, E.; VALTANEN, J.; LEVLIN, J. E. CEN technical specification for solid biofuels - Fuel specification and classes. **Biomass & Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 908-914, Nov 2006. ISSN 0961-9534.
- <sup>11</sup> VISSER, E. M. *et al.* Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 489-494, Jan 2011. ISSN 0961-9534.

- <sup>12</sup> EGUES, I. *et al.* Hemicelluloses obtaining from rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 293-298, Mar 2010. ISSN 1226-086X.
- <sup>13</sup> MAHANTA, N.; GUPTA, A.; KHARE, S. K. Production of protease and lipase by solvent tolerant *Pseudomonas aeruginosa* PseA in solid-state fermentation using *Jatropha curcas* seed cake as substrate. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1729-1735, Apr 2008. ISSN 0960-8524.
- <sup>14</sup> AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake). **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1-2, p. 177-183, Jun 2005. ISSN 0304-3894.
- <sup>15</sup> GARG, U. K. *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 60-68, 2007. ISSN 0304-3894..
- <sup>16</sup> BANSAL, M.; SINGH, D.; GARG, V. K. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 83-92, 2009. ISSN 0304-3894.
- <sup>17</sup> NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 5, p. 1786-1792, 2009. ISSN 0960-8524.
- <sup>18</sup> ARAUJO, C. S. T. *et al.* Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010. ISSN 0273-1223.
- <sup>19</sup> DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008. ISSN 0304-3894.
- <sup>20</sup> U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S. EPA.. **Code of Federal Regulations. Chapter I. Part 433. Subpart A—Metal Finishing Subcategory**, Sec. 433.13–433.17, 2011, <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&rgn=div5&view=text&node=40:29.0.1.1.9&idno=40#40:29.0.1.1.9.1> (Acesso em 05 mar 2011).
- <sup>21</sup> WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for Drinking-Water Quality: First Addendum to Third Edition (recommendation)**. Geneva: WHO. 2008.
- <sup>22</sup> U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S.EPA. **Code of Federal Regulations. Chapter I. Part 433. Subpart A—Metal Finishing Subcategory**, Sec. 433.13–433.17, 2011. Disponível em: <<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&rgn=div5&view=text&node=40:29.0.1.1.9&idno=40#40:29.0.1.1.9.1>> Acesso em: 05 mar 2011.

- 23 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 397/2008** - "Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes." - Data da legislação: 03/04/2008 - Publicação DOU nº 66, de 07/04/2008, págs. 68-69. 2008.
- 24 \_\_\_\_\_. **Resolução CONAMA nº 430/2011**. "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. 2011.
- 25 VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001. ISSN 0304-386X.
- 26 \_\_\_\_\_. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007. ISSN 0043-1354.
- 27 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003. ISSN 0304-3894.
- 28 FIOL, N. *et al.* Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. 135-139, Aug 2003. ISSN 1610-3653.
- 29 OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl(3) and ZnCl(2) as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 87-94, Jun 2009. ISSN 0304-3894.
- 30 DENG, H. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1514-1521, Jul 2009. ISSN 0304-3894.
- 31 COX, M. *et al.* Sorption of precious metals onto chemically prepared carbon from flax shive. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 1-2, p. 137-144, Jul 2005. ISSN 0304-386X.
- 32 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 951-967, 2004. ISSN 0045-6535.
- 33 CALVETE, T. **Casca de pinhão *in natura* e carvão ativo: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. (Doutorado). Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química., Universidade Federal do Rio Grande do Sul., Porto Alegre, BR-RS.

- 34 EL-HENDAWY, A. N. A. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 713-722, 2003. ISSN 0008-6223..
- 35 FRANCA, A. S. *et al.* Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1068-1074, 2010. ISSN 0960-8524.
- 36 HASAR, H. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 49-57, 2003. ISSN 0304-3894.
- 37 JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 949-957, 2010. ISSN 0301-4797.
- 38 NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from jatropha husk, an agro-industrial solid waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. B2, p. 181-184, Mar 2007. ISSN 0957-5820.
- 39 SRICHAROENCHAikul, V. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas* L.) waste. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 31-37, 2008. ISSN 0887-0624.
- 40 TONGPOOTHORN, W. *et al.* Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 89, n. 3A, p. 335-340, 2011. ISSN 0263-8762.
- 41 WILSON, K. *et al.* Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 18, p. 2266-2270, 2006. ISSN 0960-8524.
- 42 BROWN, P. *et al.* Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. **Advances in Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 19-29, 2000. ISSN 1093-0191.
- 43 KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 1, p. 104-109, 2006. ISSN 0960-8524.
- 44 LU, D. D. *et al.* Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 239-247, 2009. ISSN 0304-3894.

- 45 BOUCHER, J. *et al.* Oleaginous seeds, press-cake and seed husks for the biosorption of metals. **Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua**, v. 57, n. 7, p. 489-499, 2008. ISSN 0003-7214.
- 46 SHARMA, P. *et al.* Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled Moringa oleifera seeds. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 474-477, Jan 2007. ISSN 0960-8524.
- 47 BOSE, A.; KAVITA, B.; KEHARIA, H. The Suitability of Jatropha Seed Press Cake as a Biosorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. **Bioremediation Journal**, v. 15, n. 4, p. 218-229, 2011. ISSN 1088-9868.
- 48 GARG, U. *et al.* Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1149-1157, 2008. ISSN 0304-3894.
- 49 ELOUEAR, Z. *et al.* The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2582-2589, Sep 2008. ISSN 0016-2361.
- 50 \_\_\_\_\_ . Study of Adsorbent Derived from Exhausted Olive Pomace for the Removal of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, p. 767-774, Apr 2009. ISSN 1092-8758.
- 51 OLIVEIRA, W. E. *et al.* Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1073-1081, Apr 2008. ISSN 0304-3894.
- 52 BOUCHER, J.; STEINER, L.; MARISON, I. W. Bio-sorption of atrazine in the press-cake from oilseeds. **Water Research**, v. 41, n. 15, p. 3209-3216, Aug 2007. ISSN 0043-1354.
- 53 BREGUET, V. *et al.* Immobilization of rapeseed press-cake in an alginate matrix for the sorption of atrazine. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p. 1606-1612, Mar 2008. ISSN 0043-1354.
- 54 FIOL, N. *et al.* Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 1, p. 132-140, Jun 2006. ISSN 1383-5866.
- 55 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. Biodiesel - Introdução. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 18 abr 2010.
- 56 BRASIL. **Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2003**. Dispõe sobre a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel e sobre a adição de biodiesel ao óleo diesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>.> Acesso em: 07 jun 2010.

- 57 NOGUEIRA, L. A.; PIKMAN, B. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade. **Agência Nacional do Petróleo**, Conjuntura & Informação nº19, p.1-4, 2002.
- 58 AMARAL, D. F. Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - A Visão da Indústria Brasileira de Óleos Vegetais - **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE**. São Paulo, p.21. 2009
- 59 SOUZA, A. D. V. *et al.* Caracterização química de sementes e tortas de pinhao-manso, nabo-forrageiro e crambe.2009. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328-1335, 2009. ISSN 1519 9940.
- 60 CARVALHO, M.; VILELA, P. S.; OLIVEIRA, R. O. Biodiesel em Minas Gerais: riscos e oportunidades. Belo Horizonte: **Federação da Agricultura e Pecuária de Minas Gerais-FAEMG**. Belo Horizonte, jan. 2007.
- 61 MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.** Niterói, v.3, n.5, p. 416-425, out. 2011.
- 62 AUN, M. V. *et al.* Aditivos em alimentos. **Rev. bras. alerg. imunopatol.**, v. 34, n. 5, p.177-186. 2011.
- 63 NEIVA JÚNIOR, A. P. *et al.* **Subprodutos agroindustriais do biodiesel na alimentação de ruminantes**. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL. 2., 2007, Brasília.**Anais**. Brasília: MCT/ABIPTI, 2007.
- 64 GOTT, R. M. *et al.* Composição química das tortas de mamona (*Ricinus communis*), pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e tremoço (*Lupinus albus*): resíduos da produção de biodiesel. In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL / 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL: BIODIESEL: INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E QUALIDADE. NETO, P. C.;FRAGA, A. C., *et al.* Belo Horizonte. **Anais...**Lavras: UFLA, 2010.
- 65 ABDALLA, A. L. *et al.* Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **R. Bras. Zootec.**, v. 37, p. 260-268, ISSN on-line: 1806-9290.
- 66 LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. S. Nutrient concentration in *Jatropha curcas* L. leaves and fruits and estimated extraction at harvest. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 1969-1975, 2008.
- 67 DEVAPPA, R. K.; MAKAR, H. P. S.; BECKER, K. Nutritional, Biochemical, and Pharmaceutical Potential of Proteins and Peptides from *Jatropha*: Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 6543-6555, 2010. ISSN 0021-8561.
- 68 MARTIN, C. *et al.* Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. **Biomass & Bioenergy**, v. 34, n. 4, p. 533-538, 2010. ISSN 0961-9534.

- 69 MELO, W. C. et al. Ethanol production from castor bean cake (*Ricinus communis* L.) and evaluation of the lethality of the cake for mice. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, 2008. ISSN 0100-4042.
- 70 COSTA, F. X. et al. Avaliação de teores químicos na torta de mamona. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, 4 2004.
- 71 BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. **EMBRAPA**, 2008. ISSN 0103-0205. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPA-2009-09/22146/1/DOC201.pdf>>. Acesso em: 5 jul 2010.
- 72 KOLESAROVA, N. et al. Utilization of Biodiesel By-Products for Biogas Production. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, 2011. ISSN 1110-7243.
- 73 CASTILHO, L. R.; MITCHEL, D. A.; FREIRE, D. M. G. Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5996-6009, Dec 2009. ISSN 0960-8524.
- 74 QUINTELLA, Cristina M. et al . Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, São Paulo , v. 32, n. 3, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000300022&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300022&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 31 mai 2010.
- 75 EMBRAPA. **Pesquisas com a cultura do pinhão-manso é apresentada no Prosa Rural**. <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2010/junho/4a-semana/pesquisas-com-a-cultura-do-pinhao-manso-e-apresentada-no-prosa-rural/>> Acesso em: 21 jun 2010.
- 76 DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 9, p. 2239-2249, 2009. ISSN 0196-8904.
- 77 RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current status of biodiesel development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121, p. 807-819, 2005. ISSN 0273-2289.
- 78 LIMA, J. D. et al. Performance of turnip (*Raphanus sativus* L.) and wild radish(*Raphanus raphanistrum* L.) as green manure. **Pesquisa Agropecuária Tropical** . v. 37, p. 60-63, 2007.
- 79 SOARES, C. M. et al. Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3725-3729, Dec 2010. ISSN 0016-2361.
- 80 CASTRO, M. P. P. et al. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. **Chemical Physics Letters**, v. 411, n. 1-3, p. 18-22, Aug 2005. ISSN 0009-2614.



- 81 CHAVES, E. S. *et al.* Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 71-76, Sep 2010. ISSN 0026-265X.
- 82 CRUSCIOL, C. A. C. *et al.* Persistence and nutrients release of forage turnip straw utilized as mulching in no-tillage crop system. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 40, n. 2, p. 161-168, Feb 2005. ISSN 0100-204X.
- 83 HARA, M. *et al.* Variations in the soluble sugar and organic acid contents in radish (*Raphanus sativus* L.) cultivars. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 11, p. 2387-2392, Nov 2011. ISSN 0950-5423.
- 84 DOS SANTOS, H. T. L. *et al.* Composição centesimal das tortas de tremoço, macaúba, corda de viola, nabo forrageiro, algodão e girassol. In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL / 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BODIESEL: BODIESEL: INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E QUALIDADE. NETO, P. C.;FRAGA, A. C., *et al.* Belo Horizonte: **Anais...**Lavras: UFLA 2010.
- 85 SILVA, P. R. F.; SANGOI, L. Época da sementeira em girassol: I. Efeitos no rendimento de grãos, componentes do rendimento, teor de e rendimento de óleo. **Lavoura Arrozeira**, v. 38, n. 361, p. 20-27, 1985.
- 86 CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Girassol. **CONAB - Conjuntura Mensal**. Maio de 2012. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12\\_06\\_04\\_11\\_45\\_42\\_girassol.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_06_04_11_45_42_girassol.pdf)> Acesso em: 5 jul 2012.
- 87 TURATTI, J. M.; PORTAS, A. A. Produção artesanal de óleo de girassol. Campinas: **CATI-DSMM** (Coordenadoria de Assistência Técnica Local) 2001.
- 88 ZABANIOTOU, A. *et al.* Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2433-2444, 2008. ISSN 0360-3199.
- 89 MALIK, U. R.; HASANY, S. M.; SUBHANI, M. S. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 166-173, 2005. ISSN 0039-9140.
- 90 JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K. Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 328-334, 2009. ISSN 0304-3894.
- 91 WEISZ, G. M.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 758-765, 2009. ISSN 0308-8146.

- 92 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Portaria nº 310 de 27 de dezembro de 2001**. Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. 2001.
- 93 COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Conjuntura Mensal**. Mamona. Março de 2011. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11\\_03\\_15\\_17\\_15\\_17\\_mamonamarco2011.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_03_15_17_15_17_mamonamarco2011.pdf)> Acesso em: 05 jul 2012.]
- 94 SEVERINO, L. S.; LIMA, R. L. S.; BELTRÃO, N. E. M. Composição química de onze materiais utilizados em substratos para produção de mudas. **EMBRAPA**. 2006. ISSN 0102-0099. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPA/18364/1/COMTEC278.pdf>> Acesso em: 05 jul 2012.
- 95 ROGÉRIO, J. B. *et al.* Rendimento e qualidade do óleo de pequi anão (*Caryocar brasiliense* subsp. *intermedium*). In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL / 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL: BIODIESEL: NETO, P. C.;FRAGA, A. C., *et al.* Belo Horizonte: **Anais...**Lavras: UFLA 2010.
- 96 FARIAS, T. M.; WALKER JÚNIOR, D. Produção do óleo de pequi na região norte de Minas Gerais e na região da chapada do Araripe, Sul do Ceará. 2º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. 4., 2007, Varginha. Biodiesel: combustível ecológico. Lavras: UFLA, 2007. p. 1082-1095. Disponível em: <[http://oleo.ufla.br/anais\\_04/artigos/anais\\_completos.pdf](http://oleo.ufla.br/anais_04/artigos/anais_completos.pdf)>. Acesso em: 18 fev. 2013.
- 97 BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas Potenciais do Nordeste para produção do biodiesel. **EMBRAPA Algodão**. Campina Grande. 2007
- 98 ANTUNES, E. C. *et al.* Utilização do pequi (*Caryocar brasiliense* camb) como espécie recuperadora de ambientes degradados no cerrado e fornecedora de matéria prima para a produção de biodiesel. 2005. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/UtilizacaoPequi.pdf>> Acesso em: 14 jun 2010.
- 99 QUIRINO, G. S. *et al.* Healing potential of Pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) fruit pulp oil. **Phytochemistry Letters**, v. 2, p. 179–183, 2009.
- 100 MIRANDA-VILELA, A. L.; RESCK, I. S.; GRISOLIA, C. G. Antigenotoxic activity and antioxidant properties of organic and aqueous extracts of pequi fruit (*Caryocar brasiliense* Camb.) pulp. **Genetics and Molecular Biology**, v. 31, p. 956-963, 2008.
- 101 DE MACEDO, A. L. *et al.* Aproveitamento do farelo de pequi, no contexto do biodiesel, para produção de bioetanol. In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL / 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL: BIODIESEL: INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E QUALIDADE. NETO, P. C.;FRAGA, A. C., *et al.* Belo Horizonte. **Anais...**Lavras: UFLA 2010.

- 102 ERBAS, M.; CERTEL, M.; USLU, M. K. Some chemical properties of white lupin seeds (*Lupinus albus* L.). **Food Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 341-345, 2005. ISSN 0308-8146.
- 103 GARCIA, J. R.; COSTA, A. J. D. O biodiesel no estado do Paraná: panorama, perspectivas e desafios. V ECOPAR – ENCONTRO DE ECONOMIA PARANAENSE. Anais. Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://www.empresas.ufpr.br/ecopar-biodiesel.pdf>> Acesso em: 22 mar 2012.
- 104 ELOY, F. D. S.; GOMES, F. C. Determinação das propriedades físicas e de fluxo do tremoço (*Lupinus albus*) para fins de armazenamento. In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL / 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL: BIODIESEL: INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E QUALIDADE. NETO, P. C.;FRAGA, A. C., et al. Belo Horizonte: **Anais...**Lavras: UFLA 2010.
- 105 NEIVA, A. P. et al. Evaluation of elephant grass silages with forage radish, jatropha and lupine cakes as additives by the gas production technique. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 34, n. 4, p. 1024-1030, Jul-Aug 2010. ISSN 1413-7054.
- 106 COUTO, G. S. et al. Digestibilidade intestinal in vitro da proteína de co-produtos da indústria do biodiesel. In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL / 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL: BIODIESEL: INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E QUALIDADE. NETO, P. C.;FRAGA, A. C., et al. Belo Horizonte. **Anais...** Lavras: UFLA 2010.
- 107 WONG, C. S. C.; LI, X. D.; THORNTON, I. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 1, p. 1-16, 2006. ISSN 0269-7491.
- 108 JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, p. 734-738, 2004.
- 109 CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357/2005**. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.". - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63 Status: Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009.
- 110 CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Campinas, SP: 2010. 209 p.
- 111 KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 291-300, 1998. ISSN 0167-7799.

- 112 BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1-3, p. 143-150, Mar 2002. ISSN 0927-7757.
- 113 ADHIKARI, T. Chromium (VI) Sorption with Different Heavy Metals in Inceptisols. **Soil & Sediment Contamination**, v. 19, n. 3, p. 356-364, 2010. ISSN 1532-0383.
- 114 AHMADY-ASBCHIN, S. et al. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6150-6155, Sep 2008. ISSN 0960-8524.
- 115 VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals - selection of biomass types. **Fems Microbiology Reviews**, v. 14, n. 4, p. 291-302, 1994. ISSN 0168-6445.
- 116 CHO, D. H.; KIM, E. Y. Characterization of Pb<sup>2+</sup> biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 25, n. 5, p. 271-277, Mar 2003. ISSN 1615-7591.
- 117 MUKHOPADHYAY, M. Role of surface properties during biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 329, n. 1-2, p. 95-99, Oct 2008. ISSN 0927-7757
- 118 FANG, L. C. et al. Impact of cell wall structure on the behavior of bacterial cells in the binding of copper and cadmium. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 347, n. 1-3, p. 50-55, Sep 2009. ISSN 0927-7757.
- 119 RIBEIRO, R. F. L. et al. Evaluation of the potential of microalgae *Microcystis novacekii* in the removal of Pb<sup>2+</sup> from an aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 947-953, 2010. ISSN 0304-3894.
- 120 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, Apr 2005. ISSN 1618-0240.
- 121 QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 998-1005, 2009. ISSN 0304-3894.
- 122 BENAÏSSA, H.; BENGUELLA, B. Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling. **Environmental Pollution**, v. 130, n. 2, p. 157-163, Jul 2004. ISSN 0269-7491.
- 123 MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **J Braz Chem Soc**. 17 (6): 1133-1143 p. 2006.

- 124 GAO, J. X. et al. An Adsorption Kinetic Model for Sulfur Dioxide Adsorption by ZL50 Activated Carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 2, p. 223-230, 2010. ISSN 1004-9541.
- 125 SCHIEWER, S.; PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1896-1903, 2008. ISSN 0960-8524.
- 126 HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 117-123, 2006. ISSN 1369-703X.
- 127 OFOMAJA, A. E.; HO, Y. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 356-362, 2007. ISSN 0304-3894.
- 128 GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 475-479, 2009. ISSN 0011-9164.
- 129 GUPTA, V. K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material. **Separation Science and Technology**, v. 33, n. 9, p. 1331-1343, 1998. ISSN 0149-6395.
- 130 MARTIN-LARA, M. A. et al. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 58-63, 2010. ISSN 0011-9164.
- 131 GARG, U. K. et al. Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1325-1331, 2008. ISSN 0960-8524..
- 132 MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. Agricultural by-products as metal adsorbents: Sorption properties and resistance to mechanical abrasion. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 66, n. 2, p. 192-198, 1996. ISSN 0268-2575.
- 133 CHAMARTHY, S.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, n. 6, p. 593-597, 2001. ISSN 0268-2575.
- 134 BRASIL, J. L. et al. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions of Cu(II) biosorption using pecan nutshells as biosorbent. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007. ISSN 0100-4042.
- 135 MARSHALL, W. E. et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource Technology**, v. 69, n. 3, p. 263-268, 1999. ISSN 0960-8524.

- 136 FARAJZADEH, M. A.; MONJI, A. B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 3, p. 197-207, 2004. ISSN 1383-5866.
- 137 TAN, G. Q.; XIAO, D. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n.2, p. 1359-1363, 2009. ISSN 0304-3894. 18
- 138 SUMATHI, K. M. S.; MAHIMAIRAJA, S.; NAIDU, R. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 309-316, 2005. ISSN 0960-8524.
- 139 ROCHA, C. G. et al. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 383-388, Jul 2009. ISSN 0304-3894.
- 140 SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, n. 2-3, p. 172-184, Jan 15 2008. ISSN 0927-7757.
- 141 BALARIA, A.; SCHIEWER, S. Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin. **Separation and Purification Technology**, v.63, n 3, p.577-581,2008. ISSN 1383-5866.
- 142 SCHIEWER, S.; IQBAL, M. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 899-907, 2010. ISSN 0304-3894.
- 143 SCHIEWER, S.; BALARIA, A. Biosorption of Pb<sup>2+</sup> by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 2, p. 211-219, 2009. ISSN 1385-8947.
- 144 IQBAL, M.; SCHIEWER, S.; CAMERON, R. Mechanistic elucidation and evaluation of biosorption of metal ions by grapefruit peel using FTIR spectroscopy, kinetics and isotherms modeling, cations displacement and EDX analysis. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 10, p. 1516-1526, 2009. ISSN 0268-2575.
- 145 JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 365-372, 2009. ISSN 0304-3894.
- 146 LUE, L. et al. Removal of Cd(II) by modified lawn grass cellulose adsorbent. **Desalination**, v. 259, n. 1-3, Sep 15 2010. ISSN 0011-9164.

- 147 CHEN, L. et al. Kinetics and Equilibria of Cd(II) Adsorption onto a Chemically Modified Lawny Grass with H BTMPP. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 4, Apr 2011. ISSN 0021-9568.
- 148 BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Residual biomass for removal of uranyl ions. **Quimica Nova**, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010. ISSN 0100-4042.
- 149 GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; ALFARO-DE LA TORRE, M. C. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 845-854, Oct 2009. ISSN 0304-3894.
- 150 TAN, G. Q. et al. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 740-745, 2010. ISSN 0304-3894.
- 151 VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 2, p. 133-139, 2001. ISSN 0960-8524.
- 152 ARAUJO, C. S. T. et al. Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 82-85, Sep 2010. ISSN 0026-265X.
- 153 OFOMAJA, A. E.; UNUABONAH, E. I.; OLADOJA, N. A. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 3844-3852, 2010. ISSN 0960-8524.
- 154 HUANG, L. Y. et al. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers. **Chemosphere**, v. 76, n. 8, p. 1056-1061, 2009. ISSN 0045-6535.
- 155 MCSWEENEY, J. D.; ROWELL, R. M.; MIN, S.-H. Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion. **Journal of Natural Fibers**, v. 3, n. 1, p. 43-58, 2006.
- 156 NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- 157 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2006. 453 p.
- 158 FERREIRA, V. F.; DA ROCHA, D. R.; DA SILVA, F. D. Potentiality and Opportunity in the Chemistry of Sucrose and Other Sugars. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009. ISSN 0100-4042..

- 159 SILVA, D.J.; QUEIROZ, A.C. *Análise de Alimentos: métodos químicos e biológicos*. 3.ed. Viçosa: UFV, 2002. 235 p.
- 160 CHEN, L. et al. Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Lawny Grass Modified with Citric Acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 8, Aug 2011. ISSN 0021-9568.
- 161 GARG, V. K. et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption sawdust: a timber using Indian Rosewood industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 3, p. 243-250, 2004. ISSN 0143-7208.
- 162 OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507-512, Jul 2008. ISSN 0304-3894.
- 163 OLIVEIRA, A. F. **Equilíbrios em solução aquosa: orientados à aplicação: sistemas ácido-base de Bronsted e outros equilíbrios**. Campinas, SP: 2009.
- 164 VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª ed. São Paulo: Mestre Jou., 1981. 665
- 165 COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo (III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp.** 2000. 147 (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 166 FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2043-2052, Apr 2004. ISSN 0043-1354.
- 167 MARSHALL, W. E. et al. Enhanced metals adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 216, p. 144-ENVR, 1998. ISSN 0065-7727.
- 168 WARTELLE, L. H.; MARSHALL, W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. **Advances in Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2000. ISSN 1093-0191.
- 169 MARSHALL, W. E. et al. Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger. **Industrial Crops and Products**, v. 14, n. 3, p. 191-199, 2001. ISSN 0926-6690.
- 170 OKIEIMEN, F. E.; OKUNDIA, E. U.; OGBEIFUN, D. E. Sorption of cadmium and lead ions on modified groundnut (*Arachis-hypogaea*) husks. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 51, n. 1, p. 97-103, 1991. ISSN 0268-2575.



- 171 CHEN, J. P.; WU, S. N.; CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1979-1986, 2003. ISSN 0008-6223.
- 172 GONG, R. M. et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 865-870, 2006. ISSN 0304-3894.
- 173 \_\_\_\_\_. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. **Desalination**, v. 230, n. 1-3, p. 220-228, 2008. ISSN 0011-9164.
- 174 MARSHALL, W. E. et al. Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: A comparative study. **Environmental Technology**, v. 21, n. 6, p. 601-607, Jun 2000. ISSN 0959-3330.
- 175 \_\_\_\_\_. Citric acid-modified soybean hulls: Process optimization and estimated cost of production. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 221, p. 249-Envr, 2001. ISSN 0065-7727.
- 176 MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H.; CHATTERS, A. Z. Comparison of attrition in citric acid modified soybean hulls and commercial cation exchange resins. **Industrial Crops and Products**, v. 13, n. 2, p. 163-169, 2001. ISSN 0926-6690.
- 177 MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H. Acid recycling to optimize citric acid-modified soybean hull production. **Industrial Crops and Products**, v. 18, n. 2, p. 177-182, 2003. ISSN 0926-6690.
- 178 REDDY, N.; YANG, Y. Q. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702-711, 2010. ISSN 0308-8146.
- 179 ZHU, B.; FAN, T. X.; ZHANG, D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 300-308, 2008. ISSN 0304-3894.
- 180 SARDELLA, A.; MATEUS, E. **Curso de Química Orgânica**. 9th. São Paulo: 1991. 455 p.
- 181 YANG, C. Q.; XU, Y. F.; WANG, D. J. FT-IR spectroscopy study of the polycarboxylic acids used for paper wet strength improvement. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 11, p. 4037-4042, Nov 1996. ISSN 0888-5885.
- 182 KINNIBURGH, D. G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 9, p. 895-904, Sep 1986. ISSN 0013-936X.
- 183 ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International**. 15<sup>th</sup>.ed. Arlington, Virginia: AOAC International, 1990. v. 1,

1298 p. Disponível em: <<https://archive.org/details/gov.law.aoac.methods.1.1990>> Acesso em: 5 de julho de 2012.

- 184 VAN SOEST, P. J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fiber and lignin. **Assoc Official Agr Chem**, v. 46, p. 829-835, 1963.
- 185 GORGULHO, H. F. et al. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, Oct 2008. ISSN 0008-6223.
- 186 MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 207-211, Jan 2005. ISSN 0304-3894.
- 187 SRICHAROENCHAikul, V.; ATONG, D. Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 155-162, 2009. ISSN 0165-2370.
- 188 IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- 189 HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- 190 WING, R. E. Corn fiber citrate: Preparation and ion-exchange properties. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 4, p. 301-305, 1996. ISSN 0926-6690.
- 191 BARBOSA, L. C. D. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, MG, Brasil: 2007. 189 p.
- 192 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. sixth. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- 193 SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 th. São Paulo: Thomson, 2007. ISBN 85-221-0436-0.
- 194 SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1990. ISBN 85-216-0310-X.
- 195 RODRIGUES, R. F. E. A. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Eng. Sanit. Ambient**. Rio de Janeiro. v. 11, p. 21-26, 2006.
- 196 TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p. 163-175, Aug 2004. ISSN 0026-265X.

- 197 SALAME, II; BANDOSZ, T. J. Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, boehm, and potentiometric titrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, n. 1, p. 252-258, 2001. ISSN 0021-9797.
- 198 \_\_\_\_\_. Comparison of the surface features of two wood-based activated carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 2, p. 301-306, 2000. ISSN 0888-5885.
- 199 RAO, G. P. C. et al. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 81, n. 3, p. 265-272, Nov 2006. ISSN 0301-4797.
- 200 DUPONT, L. et al. Metal ions binding onto a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran: a NICA-Donnan approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 1, p. 35-41, 2003. ISSN 0021-9797.
- 201 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, Jul 2007. ISSN 0960-8524.
- 202 ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. THE REMOVAL OF HEAVY-METALS BY USING AGRICULTURAL WASTES. **Water Science and Technology**, v. 28, n. 2, p. 247-255, 1993. ISSN 0273-1223.
- 203 GUPTA, V. K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research**, v37, n.16, p. 4038-4044, 2003. ISSN 0043-1354.
- 204 AN, H. K.; PARK, B. Y.; KIM, D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Water Research**, v. 35, n. 15, p. 3551-3556, 2001. ISSN 0043-1354.
- 205 MENENDEZ-DIAZ, J. A. A. M.-G., I. **Types of carbon adsorbents and their production. In: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation.** New York: Elsevier, 2006.

## ANEXOS

**ANEXO A.** Equação geral que descreve a titulação potenciométrica de uma mistura de um ácido forte com N ácidos fracos (grupos de superfície)

O programa de regressão não-linear usado para ajustar os dados obtidos da TP faz o uso de uma equação geral (Equação 1) que descreve a titulação de uma mistura de um ácido forte com N ácidos fracos (grupos de superfície).

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_n})C_b + \left\{ [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) - \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) C_b \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que  $[H^+]_i$  é a concentração do íon  $H^+$ ,  $V_i$  é o volume do titulante adicionado, e  $V_0$  é o volume inicial contido na célula potenciométrica antes de iniciar a titulação.  $V_{HA_n}$  é o volume do ponto de equivalência.  $V_{HA_n}$  e  $K_{HA_n}$  representam o volume de equivalência e a constante de ionização, respectivamente, para os ácidos N presentes na superfície, e  $C_b$  é a concentração da base ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Os parâmetros  $V_{HA_n}$  e  $K_{HA_n}$  são ajustados através da minimização da função S (erro). Assim o número de sítios foi determinado com base no teste estatístico descrito pela Equação 2:

$$S = \sum_{i=1}^m [pH_i(\text{exp}) - pH_i(\text{calc})]^2 \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que  $m$  é o número total de dados experimentais (V, pH). Cálculos foram realizados com o lançamento de valores iniciais de  $V_{HA_n}$  e  $K_{HA_n}$  (sugestivos). Com métodos Quase-Newtonianos, as melhores aproximações para os valores de  $pH_i(\text{calc})$  são obtidos usando-se a Equação 3:

$$pH_{i,k+1} = pH_{i,k} - \frac{f(pH_{i,k})(pH_{i,k} - pH_{i,k-1})}{f(pH_{i,k}) - f(pH_{i,k-1})} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que os valores das funções  $f(pH_{i,k-1})$ ,  $f(pH_{i,k})$ ,  $pH_{i,k-1}$ ,  $pH_{i,k}$  são determinados de acordo com as seguintes condições:

Se  $f(pH_{i,k+1})(pH_{i,k}) < 0$ , então  $[pH_{i,k-1}, f(pH_{i,k-1})]$  é mudada para  $[pH_{i,k}, f(pH_{i,k})]$ .

Se  $f(pH_{i,k+1})(pH_{i,k}) > 0$ , então  $[pH_{i,k-1}, f(pH_{i,k-1})]$  é

mudada para  $\left[ pH_{i,k-1}, f(pH_{i,k-1}) \frac{f(pH_{i,k})}{f(pH_{i,k}) + f(pH_{i,k+1})} \right]$ .

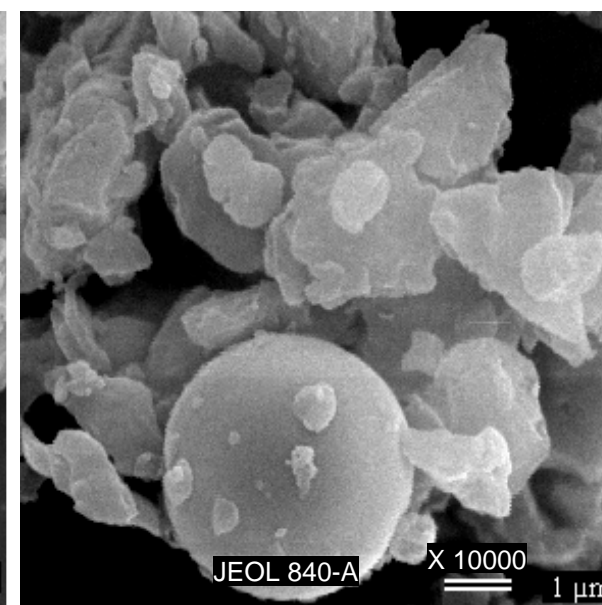
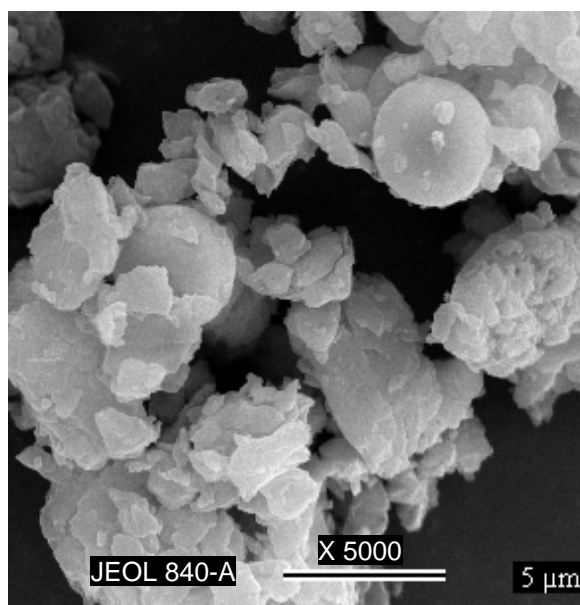
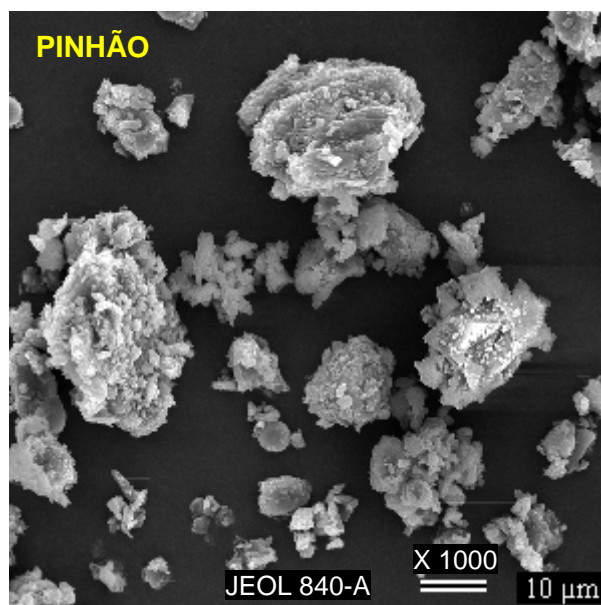
Essas interações são realizadas até a condição  $\left[ \frac{(pH_{i,k+1} - pH_{i,k})}{pH_{i,k}} \right] < 0,0001$  ser alcançada. Os parâmetros  $V_{HA_n}$  e  $K_{HA_n}$  são ajustados usando uma aproximação subjetiva baseada no método Quase-Newtoniano e no algoritmo LM<sup>123; 185</sup>. A sequência de cálculos é repetida até o mínimo valor de S ser alcançado. O programa foi desenvolvido em MATLAB 6.5.

**ANEXO B.** Dados experimentais da isoterma de Cd<sup>2+</sup> pelo material NC0.6

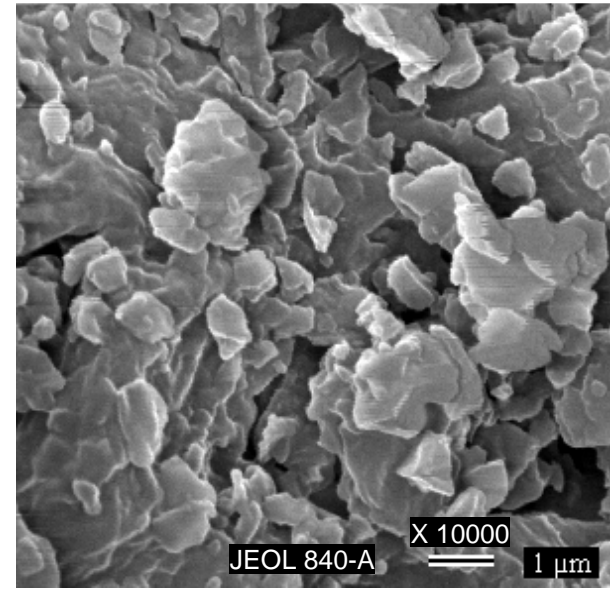
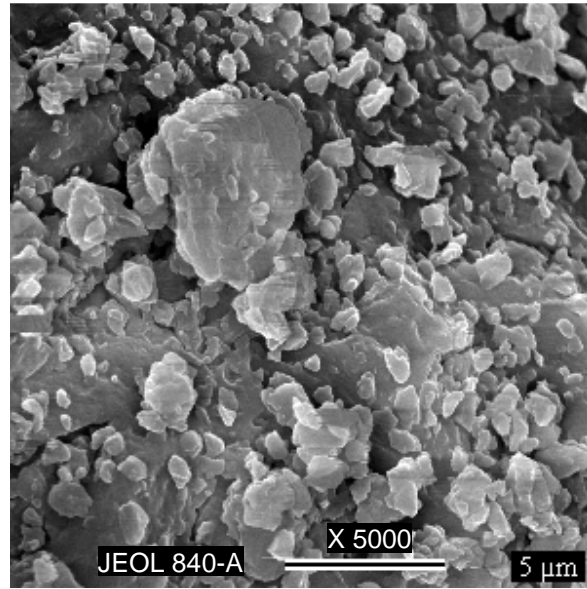
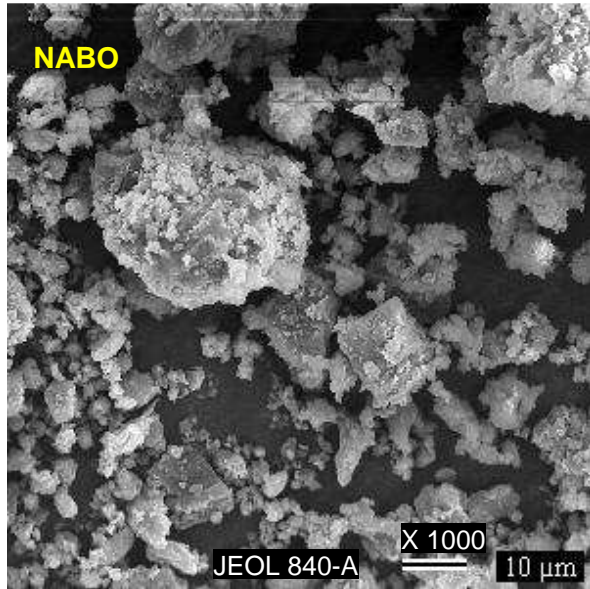
<b>Isoterma NC 0.6 – Cd<sup>2+</sup></b>									
<b>Cd<sup>2+</sup></b> <b>(mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>inicial</sub></b>	<b>C<sub>ads</sub></b>	<b>C<sub>e</sub></b>	<b>q<sub>e exp</sub> = <math>\frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}</math></b>	<b>C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub></b>	<b>LogC<sub>e</sub></b>	<b>Logq<sub>e</sub></b>	<b>q<sub>e</sub></b> <b>Langmuir</b>	<b>q<sub>e</sub></b> <b>Freundlich</b>
1	1,25	1,16	0,09	2,3	0,04	-1,05	0,37	5,1	5,1
5	5,19	4,76	0,43	9,5	0,05	-0,37	0,98	18,4	9,0
10	10,31	9,26	1,05	18,5	0,06	0,02	1,27	31,0	12,3
25	26,70	21,13	5,58	42,3	0,13	0,75	1,63	50,1	22,2
50	50,75	27,00	23,75	54,0	0,44	1,38	1,73	56,3	37,2
75	72,16	29,04	43,12	58,0	0,74	1,63	1,76	57,2	46,0
100	99,50	30,73	68,77	61,4	1,12	1,84	1,79	57,7	54,3
150	154,72	29,28	125,44	58,5	2,14	2,10	1,77	58,0	67,2
200	211,32	30,07	181,25	60,1	3,01	2,26	1,78	58,2	76,6
400	410,00	28,80	381,20	57,5	6,62	2,58	1,76	58,3	99,8
Langmuir	Ce x Ce/qe y = 0,0171x + 0,016		qmax = 1/a 58,5		k <sub>L</sub> = (1/b)/qmax 1,069		qe = $\frac{q_{max} \cdot K_L \cdot Ce}{1 + K_L \cdot Ce}$		
Freundlich	Log Ce x Log qe y = 0,3553x + 1,0822		1/nf = a 0,3553		k <sub>F</sub> = antilog b 12,08		qe = Kf.Ce <sup>1/n</sup>		

**ANEXO C.** Micrografias de diferentes tipos de oleaginosas in natura: pinhão manso (C1), nabo forrageiro (C2), pequi (C3), tremoço (C4), mamona (C5), girassol (C6)

**ANEXO C 1.** Pinhão

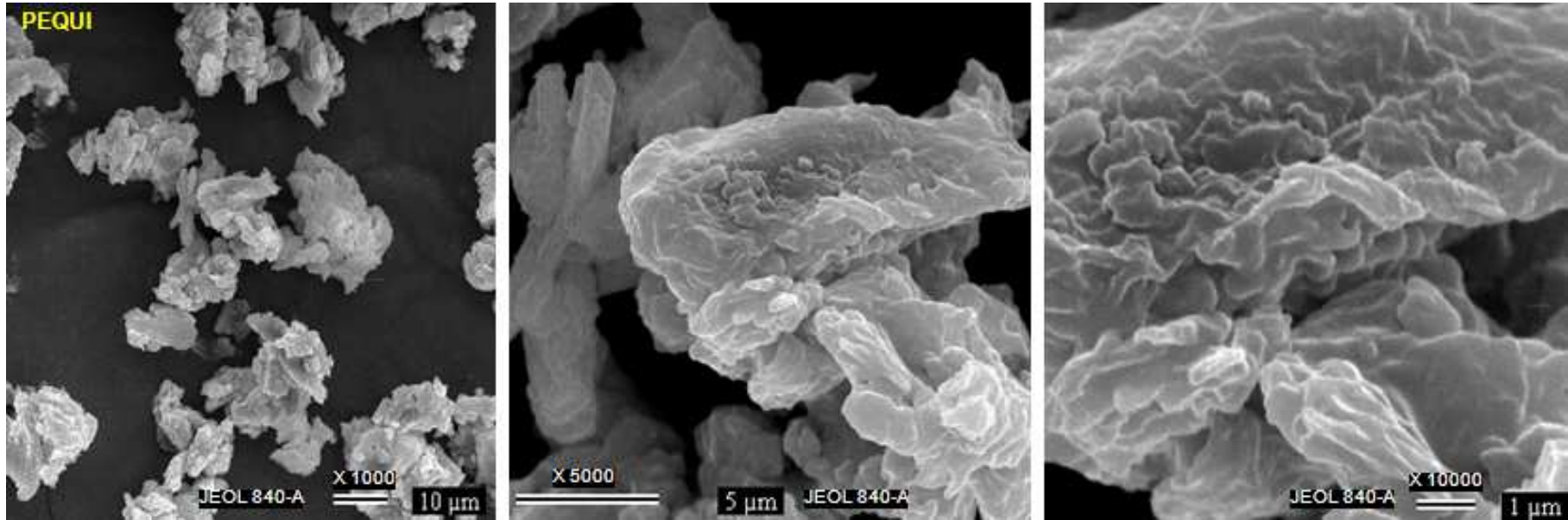


ANEXO C 2. Nabo forrageiro

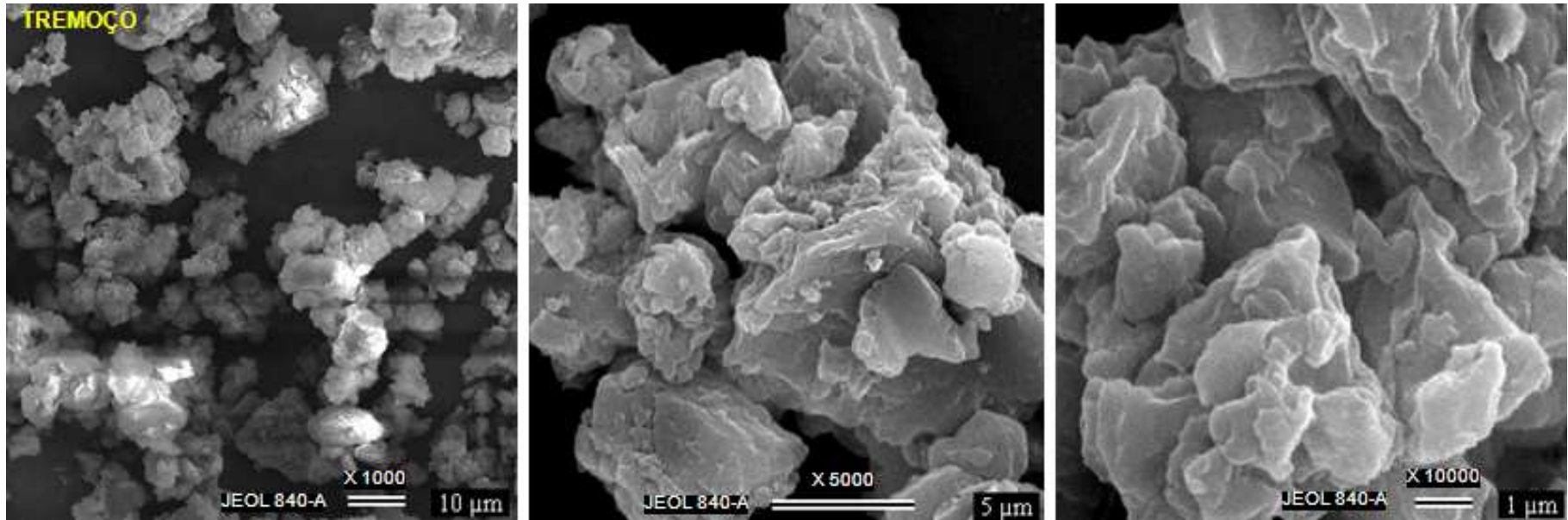




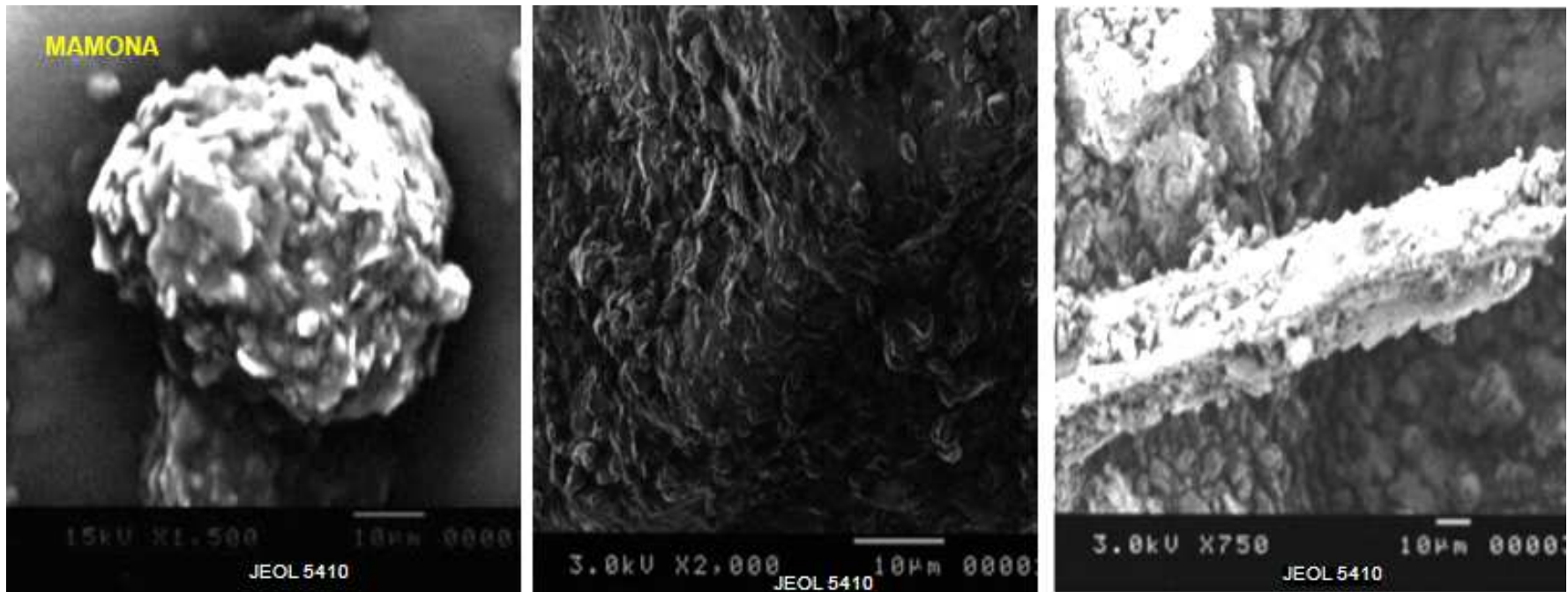
ANEXO C 3. Pequi



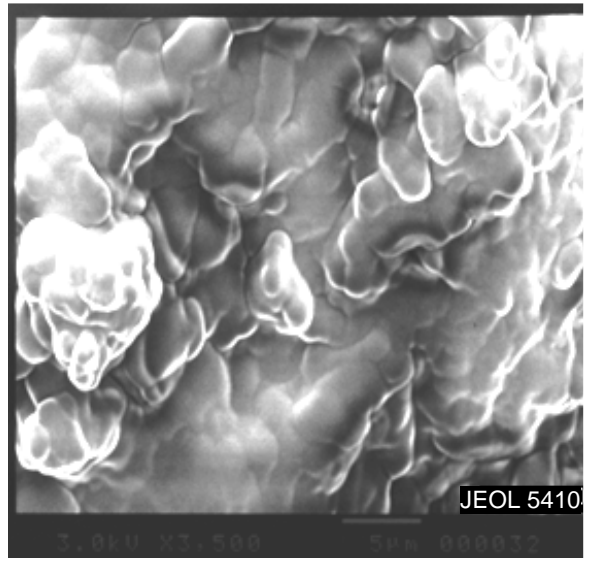
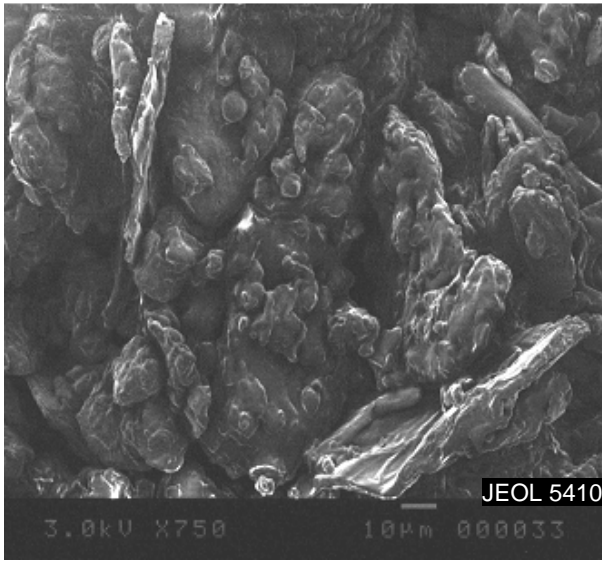
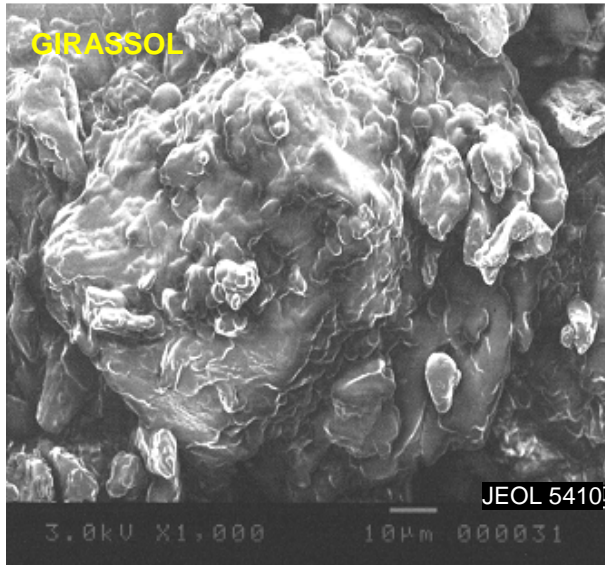
ANEXO C 4. Tremoço



ANEXO C 5. Mamona



ANEXO C 6. Girassol



## ANEXO D. Publicações relacionadas à tese

### Artigos:

1. **Rita F. L. Ribeiro**; Vitor C. Soares; Letícia M. Costa; Clésia C. Nascentes. Efficient removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions using by-product of biodiesel production. **Journal of Hazardous Materials (Print)** <sup>JCR</sup>, v. 237-238, p. 170-179-179, 2012. – *Artigo publicado.*

2. **Rita F. L. Ribeiro**; Vitor C. Soares ; Letícia M. Costa ; Clésia C. Nascentes. Production of activated carbon from biodiesel solid residues: an alternative for hazardous metal sorption from aqueous solution. Artigo submetido ao **Journal of Environmental Management (Manuscript Number: JEMA-D-12-01246)**. – *Artigo submetido.*

### Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. **RIBEIRO, R. F. L.**; SOARES, V. C.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C.C.. Avaliação de coprodutos de biodiesel para produção de materiais adsorventes visando remoção de Cd<sup>2+</sup> em meio aquoso. In: *4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, 2010, Belo Horizonte. **Anais...**Lavras: UFLA, 2010.

### Resumos publicados em anais de congressos

1. **Ribeiro, Rita F.L.**; Vitor C. Soares; Letícia M. Costa; Clésia C. Nascentes. Potencial de carvão ativado obtido de oleaginosa para adsorção de cádmio em meio aquoso. In: *Encontro Nacional de Contaminantes Inorgânicos*, 2013, Ribeirão Preto. XIII Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos, 2013.

2. **RIBEIRO, R. F. L.**; SOARES, V. C.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C.C.. Estudos de interferentes na remoção de Pb<sup>2+</sup> em meio aquoso empregando um biossorvente produzido a partir de torta de nabo forrageiro. In: *XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*, 2011, Lavras - MG. Anais do XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

3. **RIBEIRO, R. F. L.** ; SOARES, V. C. ; COSTA, L. M. ; NASCENTES, C.C. . Adsorção de chumbo por carvão ativado obtido da torta de nabo forrageiro. In: *16º Encontro Nacional de Química Analítica*, 2011, Campos do Jordão - SP. Anais do 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011.

4. **RIBEIRO, R. F. L.**; NASCENTES, C.C. ; Letícia M. Costa ; Vitor C. Soares . Adsorption of cadmium by activated carbon from radish cake. In: *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII*, 2011, Búzios - RJ. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, 2011.

5. Vitor C. Soares; Letícia Malta Costa; Clésia C. Nascentes; **Rita Flavia L. Ribeiro**. Adsorção de chumbo por carvão ativado obtidos a partir de rejeitos vegetais da produção do biodiesel. In: *XX Semana de Iniciação Científica da UFMG/PRPq*, 2011, Belo Horizonte. *XX Semana de Iniciação Científica da UFMG/PRPq*, 2011.
6. **Rita F. L. Ribeiro** ; Vitor C. Soares ; Letícia M. Costa ; Clésia C. Nascentes. Adsorption of cadmium by activated carbon from radish press cake. In: *Responsible Intervention in the Environment*, 2011, Belo Horizonte. International-Symposium-Summerschool, 2011.
7. **RIBEIRO, R. F. L.**; MOREIRA, L. B. R.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C.C.. Avaliação da biossorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em solução aquosa pela torta de Pequi (*Caryocar brasiliense* Cambess). In: *V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010*, Estância de São Pedro. Anais do V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010.
8. **RIBEIRO, R. F. L.**; MOREIRA, L. B. R.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C.C. Caracterização química de tortas de mamona e girassol oriundas da produção de biodiesel. In: *V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010*, Estância de São Pedro. **Anais** do V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010.
9. **RIBEIRO, R. F. L.**; ANDRADE, F. P. de. Caracterização química de tortas de oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel por Fluorescência de Raios-X. In: *32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2009, Fortaleza. *32ª RASBQ - Químicos para uma Potência Emergente*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2009.
10. **RIBEIRO, R. F. L.**; MOREIRA, L. B. R.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C.C. . Avaliação da biossorção de  $Cd^{2+}$  em solução aquosa pelas tortas de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). In: *XVI Congresso Brasileiro de Toxicologia*, 2009, Belo Horizonte - MG. *Revista Brasileira de Toxicologia*. São Paulo: Revista Brasileira de Toxicologia - Sociedade Brasileira de Toxicologia, 2009. v. 22. p. 109-109.
11. **RIBEIRO, R. F. L.**; MOREIRA, L. B. R.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C.C.. Avaliação da biossorção de cádmio ( $Cd^{2+}$ ) em solução aquosa pela torta de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). In: *15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica*, 2009, Salvador - BA. **Anais** do 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2009.