



Instituto Politécnico de Viseu

Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu

Instituto Politécnico de Viseu

Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu

Morgana Weber Macena

Análise do potencial de adsorção de iões metálicos em
solução aquosa por resíduos lenhocelulósicos

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Professora Doutora Luísa Paula Gonçalves Oliveira Valente da Cruz-Lopes

Janeiro de 2021



RESUMO

A remoção de metais pesados do ambiente tem sido uma preocupação constante, dado que muitos destes metais têm efeito cumulativo, podendo interferir negativamente na saúde humana. Com este estudo pretende-se analisar quatro materiais lenhocelulósicos (a casca de noz, casca de castanha, restos de madeira e de madeira queimada) considerados resíduos agroindustriais e de baixo custo, mas com potencial adsorvente e capacidade de reter iões metálicos em sua superfície. Visto que a qualidade dos recursos hídricos é grandemente afetada pelos metais pesados, neste trabalho foi estudada a contaminação causada pelo chumbo (Pb^{2+}), pelo crómio (Cr^{6+}) e pelo níquel (Ni^{2+}). De forma a avaliar o processo, procedeu-se à otimização do pH da solução, a determinação da cinética da adsorção e das isotérmicas de equilíbrio. Para tal, foram calculados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, assim como, as isotérmicas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. Os resultados obtidos mostraram a faixa de pH de 6,5 a 7,5 como a mais favorável para reter os iões de chumbo, o pH em torno de 5,0 foi o mais adequado para o níquel, e o valor por volta dos 4,5 foi utilizado para o crómio. Relativamente à cinética da adsorção dos iões de chumbo e níquel, estes encontram-se bem representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Para o crómio, a casca de noz e a madeira queimada tiveram melhor representatividade pelo modelo de pseudo-primeira ordem e os demais biossorventes pelo modelo de pseudo-segunda ordem. No que se refere às isotérmicas de equilíbrio, para os iões de chumbo, o modelo de Langmuir foi mais representativo para a casca de noz, casca de castanha e madeira queimada, já a madeira, foi mais bem descrita pelo modelo de Freundlich. A isotérmica de Langmuir obteve melhor ajuste para os iões de níquel e de crómio. Este trabalho permite concluir que todos os resíduos lenhocelulósicos utilizados são capazes de reter os iões metálicos. Porém, a adsorção mais significativa foi conseguida com os iões de chumbo.

ABSTRACT

The removal of heavy metals from the environment has been a constant concern, as many of these metals have a cumulative effect, which can cause negative impacts on human health. This study intends to analyze four lignocellulosic materials (walnut shell, chestnut shell, wood and burnt wood) considered agro-industrial and low-cost residues, but with adsorbent potential and the ability to retain metal ions on their surface. The quality of water resources is greatly affected by heavy metals, this work studied the contamination caused by lead (Pb^{2+}), chromium (Cr^{6+}) and nickel (Ni^{2+}). In order to evaluate the process, the pH of the solution was optimized, and the kinetics of adsorption and equilibrium isotherms were determined. For this purpose, the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion were calculated, as well as the Langmuir and Freundlich equilibrium isotherms. The results obtained showed the pH range of 6.5 to 7.5 as the most favorable to retain lead ions, for nickel the pH around 5.0 was the most appropriate, and the value around 4,5 was used for chromium. Regarding the adsorption kinetics of lead and nickel ions, these are well represented by the pseudo-second order model. For chromium, the walnut shell and the burnt wood had better fit by the pseudo-first order model and the other adsorbents by the pseudo-second order model. About the equilibrium isotherms, for lead ions, the Langmuir model was more representative for walnut shell, chestnut shell and burnt wood, whereas wood was better described by the Freundlich model. The Langmuir isotherm fitted well for the nickel and chromium ions sorption. This work allows to conclude that the lignocellulosic residues used can retain metal ions. However, the most significant adsorption was achieved with the lead ions.

PALAVRAS CHAVE

Adsorção

Metais pesados

Biossorventes

Materiais lenhocelulósicos

KEY WORDS

Adsorption

Heavy metals

Biosorbents

Lignocellulosic materials

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais, que nunca mediram esforços para investir na educação dos seus filhos. Saibam que esse é o melhor exemplo que poderiam nos dar. Noeli e João, amo vocês infinitamente.

Agradeço a minha família e amigos de longa data, que mesmo a um oceano de distância nunca deixaram de apoiar minhas escolhas.

Sou grata aos meus colegas, que hoje são amigos, saibam que a união da nossa turma e vosso imensurável apoio foram fundamentais.

Agradeço especialmente à todos aqueles que passaram por essa etapa da minha vida junto comigo, que ouviram minhas angústias e compartilharam da minha felicidade.

Aos professores e professoras, muito obrigada por transmitirem seus conhecimentos com maestria, em especial a minha orientadora, que foi sempre solícita e disposta a auxiliar em qualquer questão. Agradeço igualmente à escola (ESTGV) pela disponibilização da estrutura e todo material necessário para que esse trabalho fosse realizado.

Gratidão pela enriquecedora experiência que vivenciei nesses últimos anos.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução.....	18
1.1. Plano de Trabalhos	19
1.2. Desenvolvimento da investigação	20
PARTE I – Estado da Arte	21
2. Contextualização Teórica	22
2.1. A problemática da contaminação de águas por metais pesados.....	22
2.2. Metais Pesados	23
2.2.1. Chumbo	24
2.2.2. Níquel.....	24
2.2.3. Crómio	25
2.3. Influência do pH da solução.....	26
3. Métodos de remoção de metais em meio aquoso	28
3.1. Métodos Convencionais	28
3.2. Métodos Alternativos	29
3.2.1. Biossorção.....	30
3.3. O processo de adsorção.....	31
3.3.1. Cinética da adsorção.....	31
3.3.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	31
3.3.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	32
3.3.1.3. Modelo de Elovich.....	32
3.3.1.4. Modelo de difusão intrapartícula.....	32
3.3.2. Isotérmicas de equilíbrio	33
3.3.2.1. Isotérmica de Langmuir.....	33
3.3.2.2. Isotérmica de Freundlich.....	33
3.4. Espectrofotometria de absorção atômica por chama	34

4. Materiais adsorventes.....	35
4.1. Biossorventes.....	35
4.1.1. Resíduos lenhocelulósicos.....	36
PARTE II – Trabalho Experimental	37
5. Metodologia.....	38
5.1. Preparação do material	38
5.2. Otimização do pH da solução	39
5.3. Estudo da cinética da adsorção	41
5.4. Estudo das isotérmicas de equilíbrio	42
6. Resultados e Discussão	45
6.1. Otimização do pH da solução	45
6.1.1. Chumbo	45
6.1.2. Níquel.....	46
6.1.3. Crómio	47
6.2. Cinética da adsorção.....	49
6.2.1. Chumbo	51
6.2.2. Níquel.....	52
6.2.3. Crómio	53
6.3. Isotérmicas da adsorção	54
6.3.1. Chumbo	58
6.3.2. Níquel.....	59
6.3.3. Crómio	60
7. Conclusão	63
Referências Bibliográficas.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fração do material lenhocelulósico utilizada para os testes de adsorção.....	39
Figura 2: Soluções de 200mg/L de Pb, Ni e Cr utilizadas nos ensaios do pH.	40
Figura 3: Frascos plásticos contendo as amostras.	41
Figura 4: Adsorção média do chumbo em diferentes pH's.	46
Figura 5: Adsorção média do níquel em diferentes pH's.	47
Figura 6: Adsorção média do crómio em diferentes pH's.	48
Figura 7: Eficiência da adsorção ao longo do tempo para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).	50
Figura 8: Esboço de q_e vs C_{eq} para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).	55
Figura 9: Isotérmicas de equilíbrio de Langmuir para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).	57
Figura 10: Isotérmica de equilíbrio de Freundlich para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Plano de trabalhos desenvolvido.	19
Tabela 2: Teor de humidade encontrado para os materiais adsorventes.	39
Tabela 3: Tipos de isotérmicas de acordo com o parâmetro de equilíbrio.	44
Tabela 4: Tipos de isotérmicas de acordo com o valor de n.	44
Tabela 5: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o chumbo.	51
Tabela 6: Parâmetros dos modelos de Elovich e difusão intrapartícula para o chumbo.	51
Tabela 7: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda para o níquel.	52
Tabela 8: Parâmetros dos modelos de Elovich e difusão intrapartícula para o níquel...52	
Tabela 9: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o crómio.	53
Tabela 10: Parâmetros dos modelos de Elovich e difusão intrapartícula para o crómio.	53
Tabela 11: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para o chumbo.	58
Tabela 12: Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL) para adsorção de chumbo 59	
Tabela 13: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para o níquel.	59
Tabela 14: Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL) para adsorção de níquel.	60
Tabela 15: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para o crómio.	60
Tabela 16: Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL) para adsorção de crómio.	61

1. Introdução

Este trabalho de mestrado insere-se num contexto de busca por alternativas sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas por metais pesados, que geram passivos ambientais de grande importância afetando, sobretudo, a qualidade dos recursos hídricos e a manutenção da vida nos meios aquáticos.

Neste sentido, são estudados quatro materiais lenhocelulósicos potencialmente adsorventes, provenientes de resíduos de atividades agrícolas, considerados de fácil obtenção e de baixo custo. São estes: a casca de noz (*Carya illinoensis*), a casca de castanha (*Castanea sativa* Mill.), restos de madeira (*Pinus* spp.) e restos de madeira queimada (*Pinus* spp.). As cascas de noz e castanha provêm de resíduos agroindustriais cedidos pela empresa Transagri (localizada em Mangualde) e Agromontenegro (localizada em Carrazedo de Montenegro). Os restos de madeira queimada são provenientes das matas da região de Viseu, resultantes dos últimos incêndios na região, e os restos de madeira são desperdícios gerados no corte da madeira, provenientes de uma carpintaria da região. Em relação aos metais pesados, os iões estudados experimentalmente foram o chumbo (Pb^{2+}), o crómio (Cr^{6+}) e o níquel (Ni^{2+}), poluentes e tóxicos no meio ambiente, e comumente utilizados em diversos processos industriais, sendo componentes recorrentes em águas residuais.

O tratamento de águas através do processo de adsorção tem conquistado espaço, uma vez que apresenta vantagens competitivas em relação a outros métodos, como um custo reduzido, principalmente quando empregados adsorventes de baixo valor comercial.

Capítulo 1 - Introdução

Diversas investigações têm sido promovidas neste ramo científico, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento e implementação de adsorventes alternativos, de forma que, esta investigação pretende contribuir com esses avanços e instigar a produção de novos estudos.

O objetivo geral desta dissertação centra-se na análise da capacidade adsorptiva dos materiais lenhocelulósicos (casca de noz, casca de castanha, restos de madeira e madeira queimada) e a aplicabilidade desses em processos de adsorção/remoção de iões metálicos (chumbo, níquel e crómio) em meio aquoso. Tendo como objetivos específicos: definir um pH de solução ideal para promover a retenção dos iões pelos biossorventes, a caracterização isotérmica do processo e cinética da adsorção, estabelecendo uma relação entre o melhor material adsorvente para retenção de cada metal em estudo.

1.1. Plano de Trabalhos

Os estudos foram realizados no Instituto Politécnico de Viseu, nas dependências da Escola Superior de Tecnologia e Gestão, nomeadamente no Departamento de Ambiente. Os ensaios experimentais decorreram nos laboratórios de Bioengenharia e de Controlo Analítico e da Qualidade.

A investigação decorreu no período de fevereiro de 2019 a fevereiro de 2020. Neste sentido, foi traçado um plano de trabalhos, atribuindo tarefas para cada fase do estudo, otimizando o tempo disponível para a realização dos ensaios e análise dos resultados. Este plano está descrito no Tabela 1.

Tabela 1: Plano de trabalhos desenvolvido.

TAREFA	TÍTULO	DESCRIÇÃO
T1	Pesquisa bibliográfica e planeamento dos estudos.	Pesquisa bibliográfica sobre materiais lenhocelulósicos com potencialidade adsorvente; principais metais utilizados em processos industriais que poluem o meio ambiente e alternativas para sua remoção do meio; Planeamento dos ensaios a serem realizados.
T2	Preparação dos materiais utilizados no estudo (sólidos e soluções aquosas).	Processamento do material sólido: secagem, pesagem, moagem, crivagem e armazenamento; Preparação das soluções aquosas stock (1000 mg/L) para os diferentes metais testados e as respetivas diluições (5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mg/L).
T3	Realização dos ensaios para definição do pH ideal e posterior realização dos ensaios com as diferentes	Realização dos ensaios para definir a gama de pH que apresenta maior percentagem de remoção, a partir desta definição, dá-se continuidade aos ensaios com as

	concentrações de ião e tempos de contato com o adsorvente.	diferentes concentrações de ião e tempos de contato com o material adsorvente.
T4	Análises em espectrofotómetro	Todos os ensaios (pH, concentrações e tempos) serão analisados em espectrofotómetro de absorção atómica por chama.
T5	Tratamento de dados, análise dos resultados e aplicação dos modelos cinéticos e isotérmicas reacionais	Tratamento dos dados experimentais; análise dos ensaios a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich definindo as isotérmicas de equilíbrio e dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula de cinética reacional.
T6	Ensaio adicionais e elaboração da Tese.	Análise da necessidade de realização de ensaios complementares; elaboração do trabalho teórico.

1.2. Desenvolvimento da investigação

Este trabalho consistiu fundamentalmente em duas etapas. Na primeira etapa foi efetuada a análise do potencial de adsorção dos materiais lenhocelulósicos, e otimizadas as condições de pH da solução. Os ensaios foram efetuados numa gama de pH, compreendida entre 3,0 e 7,5 com a finalidade de analisar qual a remoção obtida para os diferentes valores de pH, e conhecer o valor de pH que possibilita maior retenção de iões. Numa segunda fase, e para o valor de pH ótimo, foram realizados os estudos do processo de adsorção com diferentes concentrações de iões e tempo de agitação da solução. Com estes resultados experimentais, foi possível avaliar o potencial de retenção, definir as isotérmicas de equilíbrio e o modelo cinético da adsorção. Estes estudos foram efetuados a partir do conhecimento dos valores obtidos nas análises de concentração remanescente, ou seja, na quantidade de metal não removida, com o auxílio do espectrofotómetro de absorção atómica por chama identifica-se a quantidade de ião presente na amostra (em mg/L). Para promover a análise dos dados obtidos foram consideradas as cinéticas reacionais de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula e os modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

PARTE I – Estado da Arte

2. Contextualização Teórica

A contaminação de águas por metais pesados tem se tornado objeto de interesse, principalmente, pela incapacidade dos meios hídricos de se recuperarem do alto nível de poluição provocado atualmente. Fatores como a industrialização e a urbanização acelerada contribuíram para o aumento na emissão destas substâncias no ambiente, promovendo uma rápida deterioração dos meios aquáticos pela descarga de efluentes sem o devido tratamento prévio.

Torna-se, dessa forma, de grande importância o estudo de novos meios para minimizar os efeitos degradativos dos metais pesados no ambiente. Ou mesmo, investir em novas tecnologias que permitam recuperar os meios poluídos.

2.1. A problemática da contaminação de águas por metais pesados

O aumento das atividades industriais e das atividades agrícolas (Dong et al., 2010), juntamente com o crescimento populacional acelerado, são os principais fatores que contribuem para a poluição do meio ambiente por metais pesados (Duarte e Pasqual, 2000; Souza et al., 2018).

Os metais pesados podem ser assimilados na natureza por sedimentação de rochas e solos que contenham esses elementos na sua composição estrutural. Entretanto, as atividades humanas têm favorecido o aumento de metais nos ecossistemas, ocasionando contaminação e poluição dos recursos naturais, acarretando alterações na sustentabilidade das espécies. Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais são persistentes e bioacumuláveis, podem estar presentes durante muitos anos nos sedimentos de fundo, em suspensão, na fauna e flora aquática, por isso, são considerados altamente tóxicos (Pio et al., 2013).

Carvalho e Orsine (2011) afirmam que a contaminação por substâncias químicas traz graves consequências para o ambiente e para saúde humana. Os metais pesados frequentemente encontrados no ambiente são o arsênio, o cádmio, o crómio, o cobre, o chumbo, o níquel e o zinco (Lambert et al., 2000), além de outros elementos como hidrocarbonetos, pesticidas e bactérias (Poletto e Martinez, 2011).

Sendo a água um bem primordial, qualquer alteração no seu ciclo natural acarreta consequências no equilíbrio da vida em geral. A procura por técnicas para solucionar este problema, deve-se ao facto de um ambiente contaminado interferir diretamente na saúde humana e no desenvolvimento dos seres vivos, além de causar um desequilíbrio na biosfera como um todo (Rodrigues et al., 2016).

2.2. Metais Pesados

O termo "metal pesado" é amplamente utilizado para nomear um grupo de metais e semimetais, que são comumente associados a contaminação ambiental, que apresentam alguma toxicidade ou ecotoxicidade (IUPAC, 2002).

Metais são elementos que contém ligações químicas entre átomos extremamente fortes. Em geral, apresentam toxicidade aos organismos vivos, podendo causar graves efeitos na saúde humana (Guedes et al., 2005). Quando num contexto ambiental são, geralmente, associados à contaminação. Porém, nem todos os iões metálicos são maléficos aos seres vivos, alguns metais ou micronutrientes, oferecem condições favoráveis a manutenção dos organismos. Bonanno et al. (2017) descreve que elementos como o ferro, cobre, zinco, manganês, flúor, iodo, crómio (Cr^{3+}), são necessários para o funcionamento ideal dos processos biológicos e bioquímicos dos organismos, sendo essenciais ao metabolismo, quando ingeridos em doses corretas.

Segundo Guedes et al. (2005), a contaminação por metais pesados está diretamente relacionada à biodisponibilidade, ou seja, é dependente das condições da vizinhança em que se encontra. Os humanos podem ser expostos a compostos potencialmente nocivos presentes no ar, nos alimentos, na água ou no solo. Porém, a exposição não é definida apenas pela presença do agente nocivo no ambiente, a exposição é caracterizada pelo contacto entre o composto nocivo e o corpo humano, que pode se dar pela inalação, contacto com a pele ou pela ingestão (Järup, 2003).

Capítulo 2 – Contextualização Teórica

A ingestão de grandes quantidades ou o contacto prolongado com metais pesados pode causar danos no sistema gastrointestinal, náuseas, desconfortos, vômitos, problemas de pele, no sistema respiratório, entre outros efeitos graves (Sarkar, 2002 p. 16). Além disso, esses elementos podem estar associados ao aumento do risco de cancro e anormalidades reprodutivas.

Devido a capacidade de acumular, mudar de forma ou transladar-se ao longo das cadeias tróficas, os metais traço agravam seus efeitos no ambiente e aos seres vivos (Bonanno et al., 2017).

De acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto do Ministério do Ambiente, os valores limite de emissão (VLE) para a descarga de águas residuais são: 1,0 mg/L para o chumbo, 2,0 mg/L para o níquel e 0,1 mg/L para o crómio (Cr^{6+}). Para obter níveis adequados de qualidade do meio aquático, a presença dos metais traço em águas residuais deve ser monitorizada e controlada, pois mesmo em concentrações pequenas, estes elementos podem oferecer riscos à manutenção dos seres vivos.

2.2.1. Chumbo

O chumbo (Pb^{2+}) é um elemento químico que pode ser encontrado numa vasta gama de sais minerais e compostos orgânicos e apresenta certa toxicidade. Com massa atómica de 207, número atómico 82 e densidade relativa de $11,34 \text{ g/cm}^3$, o chumbo é um metal que ocorre naturalmente nos solos, podendo afetar o crescimento e o desenvolvimento da vegetação, contaminar águas superficiais e subterrâneas, além de ser tóxico para os microrganismos, animais e humanos quando ingerido. É considerado pela Agência de Registo de Substâncias Tóxicas e de Doenças, como o segundo metal mais nocivo ao ambiente (ATSDR - Priority List of Hazardous Substances, 2019).

De forma geral, as plantas podem adaptar-se a ambientes que contenham chumbo. Porém, quando absorvido acumula-se nos tecidos perpetuando a contaminação ao longo da cadeia alimentar. Segundo Järup (2003), a exposição ao chumbo pode causar alterações nos sistemas neurológico, hematológico e metabólico, podendo gerar sequelas, principalmente em crianças. As crianças estão mais vulneráveis quanto à contaminação por chumbo, pois apresentam uma absorção intestinal maior.

2.2.2. Níquel

Capítulo 2 – Contextualização Teórica

O níquel pode ser encontrado na natureza com as valências +1, +2 ou +4, porém, somente o Ni^{2+} é estável em soluções aquosas (Duarte e Pasqual, 2000). O elemento divalente, possui número atômico e densidade, respetivamente, 28 e $58,7 \text{ g/cm}^3$. É reconhecido pelo seu potencial tóxico, ocupando a 58ª posição na lista das substâncias mais perigosas da atualidade (ATSDR - Priority List of Hazardous Substances, 2019).

Uma vez no solo, este elemento pode ocasionar distúrbios na microbiota, e consequentemente, na disponibilidade de nutrientes e matéria orgânica (Berton et al., 2006). Também pode ocasionar contaminação hídrica em consequência das escorrências e infiltração em profundidade.

Apresenta elevada resistência ao processo de corrosão, tanto na água quanto no ar, por essa razão, grande parte da sua utilização é direcionada para a indústria metalomecânica, aeronáutica, cutelaria, produção de magnetes e baterias (Raval et al., 2016).

O uso de níquel em diversos utensílios presentes em nosso cotidiano contribui para uma maior sensibilização ao contacto com esse metal. O efeito mais comum produzido pelo contacto direto com o metal é a dermatite, o níquel é um dos principais precursores de dermatite de contacto alérgica (Carrapatoso et al., 2004). Sendo a carbonila o composto de níquel mais tóxico ao organismo humano (Duarte e Pasqual, 2000).

Além disso, a ingestão de elevadas concentrações de níquel pode ocasionar inibição de atividades enzimáticas, danos aos pulmões e rins, desconforto gastrointestinal e problemas respiratórios (Raval et al., 2016).

2.2.3. Crómio

O crómio pode ser encontrado no meio ambiente combinado com outras substâncias ou isolado nas formas Cr^{2+} , Cr^{3+} ou Cr^{6+} . O ião hexavalente é potencialmente tóxico para os seres vivos, sendo o 66º elemento mais nocivo de acordo com a Agência de Registo de Substâncias Tóxicas e de Doenças (ATSDR - Priority List of Hazardous Substances, 2019).

Os mais importantes precursores de crómio são os efluentes das indústrias de galvanoplastia, curtume, acabamento metálicos e têxteis (Blázquez et al., 2009). Os compostos de crómio, quando em grandes concentrações, tem a capacidade de

acumular-se nos tecidos. A presença de outros poluentes, o metabolismo e a atividade fisiológica dos animais, influenciam no seu potencial tóxico e acumulativo.

O crômio hexavalente, e compostos de crômio como o cromato apresentam evidências carcinogênicas (Norseth, 1981). Podem causar problemas dermatológicos como irritações na pele, dermatite alérgica, distúrbios no trato respiratório, rinites, pneumonia, necrose nos rins e fígado (Muniz e Oliveira-Filho, 2006).

Devido às graves consequências que culminam na intoxicação por metais pesados, é indispensável buscar medidas eficazes para remediar áreas contaminadas visando o reequilíbrio ambiental, além de evitar novas fontes de contaminação.

2.3. Influência do pH da solução

O material adsorvente pode reter elementos na sua estrutura por mecanismos químicos ou físicos, processo este, que depende diretamente da estrutura do biossorvente, e do pH do meio. O pH define a química da solução, reações como a complexação e precipitação são fortemente influenciadas pelo pH (Ofomaja e Ho, 2007). Santana et al. (2020) mostraram que para pH 7, existe um equilíbrio entre os iões hidróxido (OH^-) e hidrônio (H_3O^+) ou hidrogênio (H^+). Em solução ácida, há uma maior competição dos iões metálicos com os iões H^+ pelos espaços ativos na superfície do adsorvente (Feng et al., 2011). Assim, para pH baixos, os grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente estão em grande parte associados ao H^+ , o que desfavorece o processo de retenção, em consequência às forças de repulsão, uma vez que os iões dos metais possuem cargas positivas (Alomá et al., 2012). Entretanto, um aumento no pH pode favorecer a adsorção, pois em pH mais alto a concentração de H^+ é reduzida. Contrariamente, o pH elevado pode ocasionar a precipitação de certos metais, processo que também dificulta a adsorção. De forma geral, o pH influencia na disponibilidade e especialização dos iões em solução, o que regula os índices de retenção.

A variação do pH pode afetar as características e disponibilidade dos iões metálicos em solução, bem como, modificar o estado químico dos grupos funcionais no biossorvente (Blázquez et al., 2009). Segundo Silva et al. (2016) os mecanismos que têm lugar durante a retenção dos metais via biossorvente vegetal, relacionam-se de forma direta aos grupos funcionais presentes no adsorvente. Esses grupos químicos formam parte das

Capítulo 2 – Contextualização Teórica

estruturas da parede celular, englobam macromoléculas de celulose rodeadas por hemiceluloses, lenhina, pectina e, em alguns casos, proteínas vegetais.

Portanto, definir um pH que favoreça a retenção dos íons torna-se essencial para promover um processo de adsorção significativo, principalmente, quando a estrutura do material adsorvente não é conhecida, e os mecanismos de retenção e a interação dos componentes em solução são, também, desconhecidos.

3. Métodos de remoção de metais em meio aquoso

Existem vários métodos disponíveis para promover a remoção de íons de metais pesados em meio aquoso, em que os três principais são: os métodos físicos, os químicos e os biológicos. Os físicos e químicos, ou a junção destes, são classificados como métodos convencionais, pois são aplicados numa escala relativamente superior aos biológicos que, por sua vez, são considerados como métodos alternativos.

3.1. Métodos Convencionais

De forma geral, os métodos convencionais de remoção de metais em meio aquoso envolvem investimento económico elevado. Além disso, são métodos que geralmente provocam impactos ambientais secundários, como a produção de lamas químicas (Wang e Chen, 2006). Podem-se considerar como métodos clássicos a precipitação química, troca iónica, coagulação, osmose reversa e oxidação (Blázquez et al., 2009).

Os métodos de troca iónica, a filtração por membrana e a adsorção por carvão ativado são considerados caros, particularmente no tratamento de grande volume de efluente com baixa concentração de metais, portanto, raramente são utilizados em larga escala (Wang e Chen, 2006).

A precipitação química tem sido o método mais utilizado em escala industrial, porque demonstra ter uma aplicabilidade simples. Neste tipo de remediação, substâncias químicas são introduzidas no meio, reagindo com os íons metálicos, gerando produtos insolúveis, que, posteriormente, devem ser separados por filtração ou sedimentação

(Jimenez et al., 2004). Devido ao conjunto de métodos utilizados, os custos podem ver-se aumentados e a aplicabilidade mais complexa. Além disso, a utilização de produtos químicos origina um problema secundário, a contaminação, pois os efluentes pós tratamento retornam ao meio natural.

Os processos de coagulação e floculação são complementares, na coagulação ocorre a junção entre partículas e na floculação, o transporte destas. Este método tem a desvantagem de apresentar altos custos de operação, devido aos produtos químicos implementados e a geração de resíduos secundários, que também devem ser tratados. A troca iónica é a troca reversível de iões entre um sólido e o meio líquido em contacto. A resina de troca iónica pode ser de origem natural ou sintética, que devem ser constantemente renovadas. Da mesma forma, o uso de tecnologias de membranas carece de pressurização e manutenção regular das membranas porosas (Zinkus et al., 1998).

Assim, a adsorção vem sendo considerada uma das tecnologias mais efetivas para promover a remoção de metais em meio aquático (Ali et al., 2016). Nesse método ocorre a remoção de poluentes pela adesão da substância poluente à superfície do material adsorvente, o que pode ocorrer por forças de atração física e/ou ligação química. Este fenómeno é denominado sorção, nada mais é que a transferência de massa da fase líquida para a superfície de um material sólido adsorvente. Após o tratamento, o material adsorvente deve ser removido do fluído por métodos de separação de sólido-líquido, como a filtração ou suspensão.

O processo de adsorção mais comum utiliza o carvão ativado clássico como adsorvente, apresenta um custo de operação que pode variar de 84,80€ até mais de 1211,80€ para cerca de 3 milhões de litros tratados, dependendo dos níveis de contaminação da água residual a ser tratada (adaptado de Zinkus et al., 1998). Com o intuito de reduzir estes custos, têm sido realizadas tentativas de encontrar adsorventes alternativos. Neste contexto, a aplicação de resíduos da agroindústria para remover poluentes ambientais via adsorção, denominada biossorção tem despertado interesse.

3.2. Métodos Alternativos

Os métodos alternativos surgem da necessidade de encontrar processos de remediação ambientalmente sustentáveis, economicamente viáveis e eficientes. Tanto a

fitorremediação quanto a bioissorção, vêm sendo alvo de intensos estudos pela comunidade científica, a fim de obter resultados promissores que permitam a aplicação destes métodos à escala industrial. Os métodos biológicos envolvem a decomposição, transformação e/ou degradação da substância contaminadora. Um método biológico comumente utilizado é a bioissorção, capaz de remover metais de forma passiva de efluentes, a partir de biomassas ou resíduos naturais, encontrados com facilidade na natureza.

3.2.1. Bioissorção

Quando o material adsorvente tem origem biológica, dá-se o nome de bioissorção ao processo. A bioissorção é caracterizados pela sorção a partir de biomassas originárias de plantas, animais, fungos, bactérias ou outros materiais biológicos.

O potencial adsorvente é intrínseco dos materiais, nada mais é que a capacidade de acumular componentes metálicos ou não, em sua estrutura. A capacidade adsorvente dos materiais biológicos é atribuída à sua composição, pois contém os grupos funcionais responsáveis pela ligação com os íons dos metais pesados (Fleck et al., 2013).

De acordo com Santana et al. (2020), em alguns casos, é possível a regeneração do adsorvente e recuperação do metal. A bioissorção pode ser influenciada por diversos fatores como o pH, quantidade de biomassa aplicada, a temperatura, a concentração inicial de íon, o tempo de contato e a presença de outros íons metálicos em solução.

De acordo com Fleck et al. (2013) a adsorção resulta das interações eletrostáticas e da formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais. Os mecanismos de bioissorção de metais pesados são demasiado complexos. Incluem processos de adsorção física, deposição e a interação química dos íons com os grupos funcionais da superfície do adsorvente (Kovalenko et al., 2018). Segundo Gürel (2017), o principal mecanismo de adsorção de metais pesados é a interação química. Porém, podem ocorrer outras interações como a eletrostática, troca iônica, quelação ou complexação. As técnicas de remediação de ambientes contaminados que fazem uso de biomateriais são consideradas mais eficientes e económicas (Badawi et al., 2017). Herrera et al. (2003) descreveram que o custo aproximado da bioissorção de 10g de Ag (I) em fosfato de celulose custa em torno de 1,15€. Sulaymon et al. (2013) estudaram a bioissorção em algas, e descreveram um custo em torno de 1,35€ para 3/kg de algas. A remoção de íons

de cádmio foi investigada utilizando *Bacillus subtilis*, e o custo estimado do tratamento foi de 1,34€ por metro cúbico de água residual (Ahmad e Haydar, 2016). Nesse contexto, cresce o interesse pela aplicação de métodos biológicos na descontaminação da água.

3.3. O processo de adsorção

A avaliação do desempenho do processo, ou mesmo, da eficiência dos materiais adsorventes, faz-se a partir do estudo da cinética da reação e das suas isotérmicas de equilíbrio. Estes parâmetros são definidos por modelos matemáticos que descrevem os mecanismos do processo, como a velocidade em que a adsorção ocorre e a capacidade adsorptiva do material. Assim, a aplicação desses modelos permite elucidar como se leva a cabo o processo de adsorção.

3.3.1. Cinética da adsorção

O estudo da cinética da adsorção permite perceber o quão rápido se dá o processo, e pode indicar qual seu fator limitante. A cinética de adsorção pode ser representada por um gráfico de adsorção *versus* tempo. Este gráfico forma a base dos estudos de cinética, pois sua forma representa a cinética intrínseca do processo, que depende de fatores como o tipo de adsorvente e adsorbato, temperatura e pH (Tan e Hameed, 2017).

A cinética da adsorção descreve a taxa de adsorção do adsorbato na superfície do material sólido, fornecendo informações sobre os mecanismos da reação. A qualidade do ajuste ao modelo matemático é avaliada pelos valores do coeficiente de determinação R^2 obtidos (Ali et al., 2016). As etapas de determinação da taxa de adsorção incluem o processo de difusão, reações químicas e difusão de partículas (Badawi et al., 2017).

Os modelos mais aplicados no estudo da cinética da adsorção são: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Tan e Hameed, 2017). Neste caso de estudo também se avaliam os modelos de Elovich e difusão intrapartícula.

3.3.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Segundo Badawi et al. (2017), o modelo cinético de pseudo-primeira ordem sugere que a adsorção é dependente do número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. É aplicado para descrever o processo em sistemas heterogêneos, quando depende apenas

da concentração de sorbato. Normalmente, acontece em processos controlados de difusão, sendo considerado como um processo de transferência de massa. Este modelo representa apenas a região onde a adsorção ocorre rapidamente, não sendo adequado para todo o período de adsorção (Ho et al., 1996).

3.3.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem assume que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios não ocupados. Está relacionada à concentração dos sítios ativos na superfície do adsorvente (Ali et al., 2016). Este modelo prevê a determinação da taxa do processo de adsorção e a natureza das ligações entre os adsorventes e os íons metálicos (Badawi et al., 2017).

3.3.1.3. Modelo de Elovich

A equação de Elovich é conhecida por descrever de forma precisa processos de quimissorção. Sendo um modelo adequado para descrever a cinética antes de atingir o equilíbrio, onde não há dessorção, e a cobertura da superfície ativa ainda é relativamente baixa. Assume também, grande heterogeneidade na superfície do adsorvente (Tan e Hameed, 2017). Uma vez que a distribuição dos sítios ativos não é uniforme, e a interação entre as espécies adsorvidas não tem grande influência na cinética de adsorção. Assim, quanto maior o tempo de contato, mais a cobertura da superfície adsorvente aumenta, e a taxa de retenção tende a diminuir (Song et al., 2017).

3.3.1.4. Modelo de difusão intrapartícula

Segundo Ali et al. (2016), a difusão intrapartícula é caracterizada pelo transporte do adsorbato em solução para os locais ativos do adsorvente por transferência de massa. Pode ser uma etapa de limitação de taxa de adsorção, porém, em alguns casos, este processo pode não estar envolvido na adsorção como um todo. Os modelos de difusão assumem duas etapas principais, o modelo de transferência de massa externa e os modelos de difusão interna, como é o caso da difusão intrapartícula (Largitte e Pasquier, 2016).

Portanto, o processo de adsorção pode ocorrer por um ou vários estágios cinéticos, dependendo das condições do meio, do tipo de adsorvente e as interações com os íons

metálicos na solução. Não sendo uma única etapa do processo que define a taxa da adsorção (Ali et al., 2016).

3.3.2. Isotérmicas de equilíbrio

Para avaliar a afinidade de um adsorvente, é necessário analisar o seu equilíbrio. O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente pelas isotérmicas de equilíbrio da adsorção. Uma isotérmica de adsorção expressa a relação entre a concentração de adsorvato e seu acúmulo na superfície do adsorvente (Araújo et al., 2018). De forma geral, a isotérmica é importante para descrever como os adsorvatos interagem com os adsorventes. É aplicada principalmente para a otimização da utilização de materiais adsorventes (Aygün et al., 2003).

O equilíbrio é alcançado quando a concentração de adsorvato na solução está em equilíbrio dinâmico com a superfície do adsorvente. A determinação dos parâmetros de adsorção fornece informações úteis que podem melhorar a eficiência de adsorção dos sistemas (Badawi et al., 2017). Neste trabalho foram estudados os modelos de Langmuir e Freundlich.

3.3.2.1. *Isotérmica de Langmuir*

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, numa superfície com número finito de sítios ativos com uma energia de adsorção homogénea, ou seja, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer num mesmo sítio (Ali et al., 2016). Moreira et al. (2018) descrevem que a teoria de Langmuir tem por base o facto de a adsorção ocorrer em sítios uniformes, e que a capacidade de uma partícula de ser adsorvida independe da ocupação dos locais adjacentes (Ali et al., 2016). Badawi et al. (2017) citam que este tipo de adsorção se dá sem interação entre as moléculas adsorvidas.

3.3.2.2. *Isotérmica de Freundlich*

O modelo de Freundlich não assume que as energias sejam homogéneas (Aygün et al., 2003). É um modelo que se adequa à adsorção multicamada, para adsorventes com superfície heterogénea e uma distribuição uniforme do calor de adsorção (Ali et al., 2016). Segundo Moreira et al. (2018), o modelo considera que os iões metálicos são

infinitamente acumulados na superfície do adsorvente. Assim, a capacidade adsortiva é relacionada à concentração de íons metálicos em equilíbrio na solução.

3.4. Espectrofotometria de absorção atômica por chama

As amostras de todos os ensaios experimentais realizados foram analisadas por espectrofotometria. A espectrofotometria de absorção atômica é considerada por Amorim et al. (2008) como uma técnica que vem sendo aplicada em grande escala na determinação de elementos em baixas concentrações, seja em meio líquido, sólido, em suspensão ou gasoso. Geralmente, os resultados são expressos em mg/L, quando em solução aquosa. Quando diluições são necessárias, visto que o equipamento tem limites de detecção, uma solução de ácido nítrico (HNO_3) deve ser utilizada, pois evita a oxidação dos íons metálicos presentes na solução a ser analisada.

O método consiste em aspirar a amostra à chama, onde os metais são atomizados. Um feixe de luz é direcionado através da chama para um monocromador e o detetor mede a quantidade de luz absorvida pelo metal. Cada metal possui um comprimento de onda de absorção característico, assim, uma lâmpada composta por esse elemento é utilizada. Dessa forma, a quantidade de energia no comprimento de onda característico absorvida na chama é proporcional à concentração do elemento na amostra (Standard Methods, 2018).

Com essa técnica é possível medir a concentração de íons que permaneceram em solução, após o processo de adsorção. Dessa forma, partindo-se do princípio em que a concentração inicial do metal é sempre conhecida, a diferença entre concentrações inicial e final, é o montante adsorvido pelo material biossorvente.

4. Materiais adsorventes

Adsorvente é o material no qual ocorre a retenção dos íons, ou seja, a superfície que recebe o contaminante transferido a partir da solução. O material adsorvente normalmente utilizado é o carvão ativado produzido industrialmente, o que eleva os custos do processo. Devido a este fator, materiais de baixo valor acrescentado têm sido testados como adsorventes alternativos como algas, bactérias, fungos, além de resíduos lenhocelulósicos provenientes de processos agroindustriais. Os biossorventes têm demonstrado ser eficientes na remoção de vários compostos tóxicos em meio aquoso, inclusive metais pesados.

4.1. Biossorventes

O carvão ativado proveniente da madeira ou carvão mineral consome inúmera energia em seu processamento, o que eleva os custos do produto final (Kovalenko et al., 2018). Por esse motivo, materiais como quitina, resíduos da agricultura, sílica, algas, quitosana, materiais de argila e outros (Badawi et al., 2017), têm sido estudados como uma alternativa. Rao et al. (2018) afirmam que não há limites para a aplicação e testes de novas biomassas em processos de adsorção. Além disso, os biossorventes podem ser aplicados vivos, mortos, húmidos, secos, *in natura* ou com algum pré-tratamento.

A escolha do biossorvente a ser aplicado depende das suas propriedades físico-químicas, além da composição química da substância a ser adsorvida (Kovalenko et al., 2018). A afinidade do material com o metal é altamente importante pois pode limitar ou favorecer o processo (Qin et al., 2020). Por isso, os ensaios experimentais e o estudo do processo de sorção com novos biomateriais são necessários, pois só assim é possível

reconhecer a interação do adsorvente com os poluentes, e definir em que casos este mesmo material biossorvente pode ser aplicado de forma vantajosa.

4.1.1. Resíduos lenhocelulósicos

Os resíduos lenhocelulósicos são provenientes, em sua maioria, de processos agroindustriais como o processamento de frutas, de madeira, de cereais, entre outros cultivos. De forma geral, o processamento desses produtos gera um grande volume de resíduos como as cascas, os caroços, as sementes e outros, que, posteriormente, devem ser valorizados ou descartados. Apenas uma pequena percentagem desses resíduos é utilizada para a valorização energética, compostagem ou fertilização, porém, grande parte é descartada.

Kovalenko et al. (2018) referiram que a maior parte dos resíduos não tem uma finalidade adequada, o que se traduz num problema ambiental, devido ao grande volume de resíduos produzidos. Assim, a aplicação dos resíduos como biossorventes torna-se uma resolução para essa problemática. Aygün et al. (2003) descreveram que os carvões ativados preparados com materiais como a casca de amêndoa, casca de avelã, casca de noz e caroço de damasco, mostraram ser economicamente promissores. Dessa forma, o tratamento das águas residuais seria realizado com um custo e um impacto ambiental muito reduzido.

Segundo Rao et al. (2018), resíduos da agricultura têm demonstrado bons resultados como adsorventes, além do baixo custo e grande disponibilidade. A capacidade de sorção da maioria dos biossorventes é a mesma do carvão ativado tradicionalmente usado no tratamento de águas (Kovalenko et al., 2018). Em alguns casos, o biossorvente é considerado ainda melhor. Oliveira et al. (2017) descrevem os grupos funcionais dos resíduos lenhocelulósicos como sítios ativos fundamentais para promover a adsorção. A madeira é um material de multiuso e renovável, porém, seu processamento gera um grande volume de resíduos como cascas, aparas e serradura. Assim, a implementação destes resíduos em processos de adsorção tem sido vantajosa pois permite a utilização dos materiais secundários provenientes da indústria da madeira (Velić et al., 2018). Da mesma forma, Aygün et al. (2003) mostram que materiais como as cascas de nozes e os caroços das frutas, proporcionam bons adsorventes, pois apresentam elevada área superficial e microporos bem desenvolvidos.

PARTE II – Trabalho Experimental

5. Metodologia

A parte experimental deste trabalho encontra-se dividida em três etapas principais. Na primeira etapa, foi efetuada a preparação do material de base, nomeadamente as soluções aquosas contendo os iões metálicos e a preparação do material sólido adsorvente. Na segunda etapa, foram realizados todos os ensaios de otimização do pH da solução. Na última etapa, foram realizados os ensaios de variação da concentração e tempos de contacto para os diferentes adsorventes, para o estudo das isotérmicas e cinética da adsorção.

5.1. Preparação do material

Os materiais adsorventes utilizados, como referido anteriormente, foram as cascas de noz e castanha que provém de resíduos agroindustriais cedidos pela empresa Transagri (localizada em Mangualde) e Agromontenegro (localizada em Carrzedo de Montenegro). Os restos de madeira queimada são provenientes das matas da região de Viseu, resultantes dos últimos fogos na região, e os restos de madeira são desperdícios gerados no corte da madeira provenientes de uma carpintaria da região. Para a preparação dos materiais adsorventes, estes foram triturados em moinho *Fritsch pulverisette 19* para redução da sua área superficial e aumento da área de contacto com a solução. Posteriormente, o material foi peneirado por 20 minutos a 50 rpm, num peneirador *Restch AS200* e classificado de acordo com o diâmetro, obtendo-se as frações: > 40 mesh (> 0,420 mm), 40-60 mesh (0,420-0,250 mm), 60-80 mesh (0,250-0,177 mm) e < 80 mesh (< 0,177 mm) sendo a última fração (< 80 mesh) utilizada para realização dos testes de adsorção (Figura 1).



Figura 1: Fração do material lenhocelulósico utilizada para os testes de adsorção.

Após o processamento, os materiais foram secos em estufa à 105°C por 24 horas para reduzir o seu teor de humidade. O teor de humidade foi determinado a partir da diferença de massa (Equação 1) medida em uma balança analítica *Kern ABT 100-5M*, e os resultados são apresentados na Tabela 2.

$$W(\%) = \left(\frac{\text{massa húmida} - \text{massa seca}}{\text{massa seca}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Tabela 2: Teor de humidade encontrado para os materiais adsorventes.

Material lenhocelulósico	Teor de humidade (%)
Madeira queimada	4,9
Casca de noz	6,9
Madeira	7,8
Casca de castanha	10,9

Para a preparação das soluções aquosas foram utilizados os sais $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em quantidade necessária para produzir uma solução *stock* de 1000 mg/L (1000 mg de sal metálico para 1 litro de água destilada). Todas as soluções foram armazenadas em shots de vidro e mantidas em frigorífico à temperatura aproximada de 4°C. A partir das soluções *stock* foram feitas as demais diluições de acordo com a concentração de interesse para cada etapa do estudo.

5.2. Otimização do pH da solução

O pH da solução aquosa tem importância significativa no processo de adsorção dos metais, isto porque os sítios ativos disponíveis na superfície variam de acordo com o pH. Para o desenvolvimento dos ensaios de otimização do pH, utilizaram-se soluções

metálicas com concentração de 200 mg/L para todos os iões em estudo. Estas soluções foram feitas a partir da diluição com água destilada da solução *stock* (Figura 2).



Figura 2: Soluções de 200mg/L de Pb, Ni e Cr utilizadas nos ensaios do pH.

As amostras para análise foram preparadas a partir da adição de 25 mL de solução metálica, a um Erlenmeyers de 100 mL, juntamente com 100 mg de cada material adsorvente, todos os ensaios foram feitos em triplicado. Os Erlenmeyers foram tapados com papel de alumínio para evitar a evaporação das soluções.

Para o ajuste do pH, soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), com 0,1 M foram aplicadas em quantidade necessária para obter os valores de pH entre 3,0 e 7,5 (variando o pH em intervalos de 0,5). Este procedimento foi repetido para cada conjunto de amostras (Figura 3).

As amostras contendo a solução aquosa, biossorvente e pH ajustado, permaneceram em agitação constante em agitador horizontal *WTW OxiTop IS 12*, por cerca de 12 horas. Para promover a agitação da solução, magnetes metálicos foram adicionados aos Erlenmeyers. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas por gravidade com o auxílio de filtros de vidro e papel de filtro, e armazenadas em frascos plásticos em frigorífico.

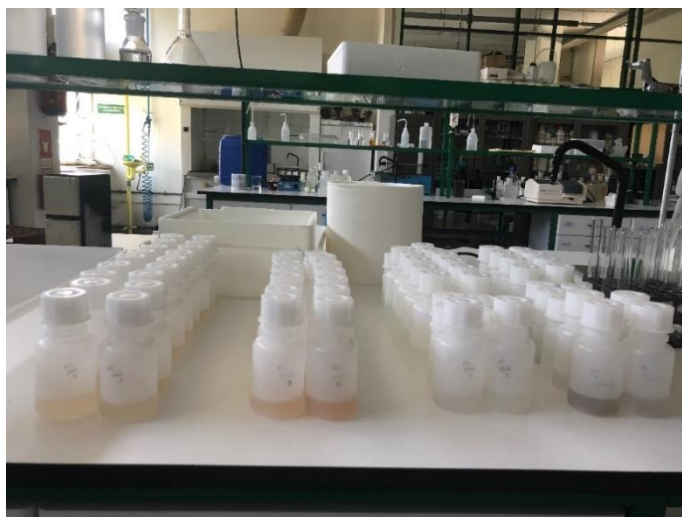


Figura 3: Frascos plásticos contendo as amostras.

A análise das amostras realizou-se em espectrofotómetro de absorção atómica por chama *Perkin Elmer AAnalyst 300*. Os limites de deteção (LD) do espectrofotómetro em questão são: < 0,077 mg/L para o níquel (Ni^{2+}); < 0,033 mg/L para o crómio total (Cr^{6+} e Cr^{3+}); < 0,192 mg/L para o chumbo (Pb^{2+}).

5.3. Estudo da cinética da adsorção

A cinética da adsorção representa a velocidade da sorção e depende diretamente das interações entre o material adsorvente e o adsorvato, e das condições do sistema (Ho, 2004). Os modelos cinéticos testados neste estudo foram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Para o estudo da cinética de adsorção foram avaliadas amostras com concentração de 25 mg/L, e com o tempo de contato variando entre 10 e 1440 min (análise de 24 horas). Após atingir o tempo de interesse, as amostras foram filtradas e prontamente analisadas em espectrofotómetro.

A quantidade de ião adsorvida no equilíbrio (q_{exp}) foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$q_{\text{exp}} = C_0 - C_e \times \frac{V_L}{m} \quad (2)$$

onde C_0 (mg/L) indica a concentração inicial de iões; C_e (mg/L) é a concentração de iões metálicos no equilíbrio de adsorção; m (mg) é a quantidade de adsorvente e V_L (mL) é o volume de solução.

A equação de pseudo-primeira ordem (Equação 3) foi primeiramente proposta por Lagergren (1898).

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

onde q_e ou $q_{e \text{ calc}}$ em mg/g é quantidade adsorvida no equilíbrio, calculado com base na intersecção da reta; k_1 (min) é a constante de equilíbrio de primeira ordem; q é quantidade adsorvida em função do tempo (t). O traçado de $\ln \left[\frac{(q_e - q)}{q_e} \right]$ vs t resulta numa reta com inclinação igual a k_1 .

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 4) foi proposto por Ho e McKay (1998).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

onde q_e ou $q_{e \text{ calc}}$ é quantidade adsorvida no equilíbrio; q é quantidade adsorvida em função do tempo (t) e k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem (mg/g.min). Os valores de k_2 e $q_{e \text{ calc}}$ são calculadas a partir da reta do gráfico de t/q vs t .

A partir da constante de velocidade (k_2) é possível calcular a velocidade de adsorção inicial h (mg/g.min) dado por:

$$h = k_2 \times q_e^2 \quad (5)$$

A equação de Elovich (Equação 6) foi proposta por Roginsky e Zeldovich (1934).

$$q_t = \left(\frac{1}{b} \right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b} \right) \ln t \quad (6)$$

onde a e b são constantes do modelo; sendo a igual a taxa de adsorção inicial (mg/g.min), e b a constante relacionada à cobertura da superfície e energia de ativação para quimissorção.

A equação do modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 7) foi proposto por Weber e Morris (1963).

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (7)$$

onde C é a adsorção inicial (mg/g); k_{int} é a constante (mg/g.min^{0,5}), o esboço de q_t vs $t^{1/2}$ deve ser linear, sendo k_{int} e C correspondentes à inclinação e intersecção da reta, respetivamente.

5.4. Estudo das isotérmicas de equilíbrio

A isotérmica de adsorção demonstra a eficiência do processo adsorptivo, daí a importância de avaliar este parâmetro. Badawi et al. (2017) descrevem a isotérmica de adsorção como a relação entre a quantidade de contaminante adsorvida, por peso de adsorvente e concentração de contaminante em solução. Os ensaios da isotérmica de equilíbrio seguiram a mesma sistemática utilizada nos demais ensaios, porém com concentrações de iões em solução variando de 5 a 200 mg/L. O montante de biossorvente aplicado foi o mesmo, assim como, o tempo de contacto. Após o período de contacto/agitação, seguiu-se a filtração e armazenamento das amostras para posterior análise em espectrofotómetro. Neste estudo, os modelos de isotérmicas estudados foram Langmuir e Freundlich, em sua forma linearizada.

A quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio foi calculada (Equação 8).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_L}{m_{ads}} \quad (8)$$

onde q_e é a quantidade de ião adsorvida (mg/g); C_0 é concentração inicial de adsorvato (mg/L); C_e é concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L); V_L é o volume da solução (mL) e m_{ads} é a massa de adsorvente (mg).

O modelo de Langmuir (1918) é dado pela equação 9:

$$q_e = q_{max} * \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

onde q_e (mg/g) representa a quantidade adsorvida por cada grama de material adsorvente; q_{max} (mg/g) é a capacidade de saturação do material biossorvente; C_e (mg/L) representa a concentração de equilíbrio do adsorvato e K_L é a constante de Langmuir. Linearizando esta equação, resulta a Equação 10.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) * \frac{1}{C_e} \quad (10)$$

É possível estimar a capacidade de saturação (q_{max}) a partir da intersecção resultante do esboço de $1/q_e$ vs $1/C_e$.

Um parâmetro de equilíbrio designado por RL (Equação 11), representa as características essenciais de uma isotérmica de Langmuir, descrevendo o tipo de isotérmica que teve lugar no processo de adsorção (Tabela 3).

$$RL = \frac{1}{1+C_0.K_L} \quad (11)$$

Tabela 3: Tipos de isotérmicas de acordo com o parâmetro de equilíbrio.

Valor do RL	Tipo de Isotérmica
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

A isotérmica de Freundlich (1928) é uma equação empírica (Equação 12) dada por:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (12)$$

Aplicando uma função logarítmica obtém-se a forma linearizada (Equação 13).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

onde K_F (mg/g) e n (Tabela 4) são constantes relacionadas à força de adsorção ou a heterogeneidade da superfície. Estas constantes podem ser obtidas pela intersecção e inclinação do gráfico linear, traçando $\log q_e$ vs $\log C_e$.

Tabela 4: Tipos de isotérmicas de acordo com o valor de n .

Valor de n	Tipo de Isotérmica
$n = 1$	Linear
$1 < n < 10$	Favorável
$n < 1$	Desfavorável

6. Resultados e Discussão

Os resultados experimentais são apresentados discriminando-os por fases de estudo, nomeadamente otimização do pH, estudo da cinética da adsorção e isotérmica de equilíbrio. A discussão dos respetivos resultados é também feita neste capítulo.

6.1. Otimização do pH da solução

O pH é o principal fator que interfere nas propriedades da adsorção, devido à sua influência no estado de carga da superfície adsorvente e no grau de ionização dos metais em solução. Esta influência dá-se pela competição dos iões do metal e iões de H^+ presentes na solução, pelos sítios ativos na superfície da biomassa.

Quando o pH aumenta, a maior parte dos grupos funcionais carregam-se negativamente, atraindo iões com carga positiva (Junior et al., 2012). Dessa forma, pode-se dizer que o pH da solução é crucial ao processo de adsorção, pois define as cargas dos elementos ativos, favorecendo ou não a retenção.

É de referir, que o procedimento é determinado também pelo tipo de material adsorvente aplicado e sua interação com o meio, pois cada material possui grupos funcionais distintos com cargas variadas. Apresentando, dessa forma, diferentes comportamentos quando em contato com os metais pesados, o que resulta numa adsorção eficiente ou fraca.

Os resultados referentes aos ensaios para otimização do pH da solução estão apresentados a seguir para o chumbo, níquel e crómio.

6.1.1. Chumbo

Em relação ao chumbo (Figura 4), nota-se um comportamento semelhante para ambos os materiais adsorventes, caracterizado por acréscimo na adsorção com a elevação do pH.

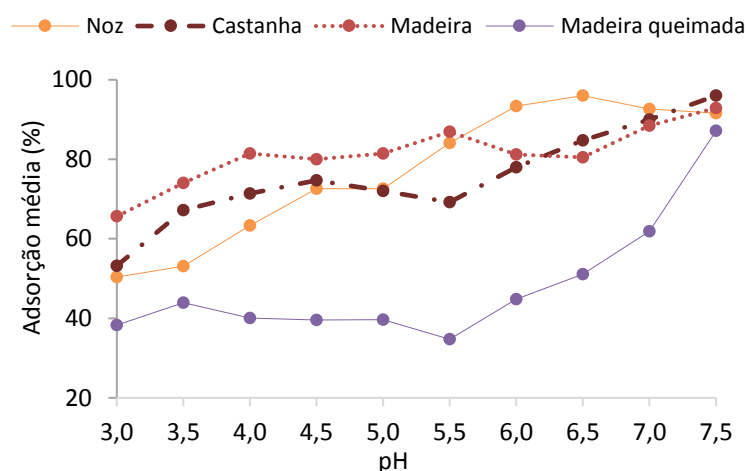


Figura 4: Adsorção média do chumbo em diferentes pH's.

É importante salientar, que em todos os biossorventes analisados a percentagem de remoção de íões de chumbo foi significativa. A casca de castanha e a casca de noz apresentaram um máximo de remoção de 96,0% em pH 7,5 e 6,5, respetivamente. Já a madeira e madeira queimada, apresentaram máxima adsorção em pH 7,5, com valores de 92,9% e 87,2%. Contrariamente, Araújo et al. (2018) promoveram a adsorção de chumbo com lobeira-do-cerrado (*Solanum lycocarpum*) obtendo maior adsorção em pH 2,0. No entanto, segundo Badawi et al. (2017) a maior eficiência na adsorção de chumbo é conseguida a pH 6,0, para biopolímeros de quitosana modificados. Os autores verificaram, que o aumento do pH levou à desprotonação dos sítios ativos nos biossorventes, aumentando a adsorção dos íões metálicos. Para Junior et al. (2012), que avaliaram a casca de Pinus como biossorvente, a adsorção do Pb^{2+} foi mais elevada a pH 7,0, utilizando uma concentração inicial da solução inferior a 70 mg/L. Porém, em concentração inicial mais elevada, em torno de 90 mg/L, a adsorção observada em pH 5,0 e 7,0 não apresentou diferenças significativas.

Definiu-se, portanto, a faixa de pH de 6,5 a 7,5 como a mais favorável para a retenção de íões de chumbo por estes materiais lenhocelulósicos.

6.1.2. Níquel

Na otimização do pH da solução para o níquel (Figura 5) é possível perceber semelhança de comportamento entre os materiais, representada por um acréscimo na retenção de íons até atingir o percentual máximo, seguido por queda na adsorção.

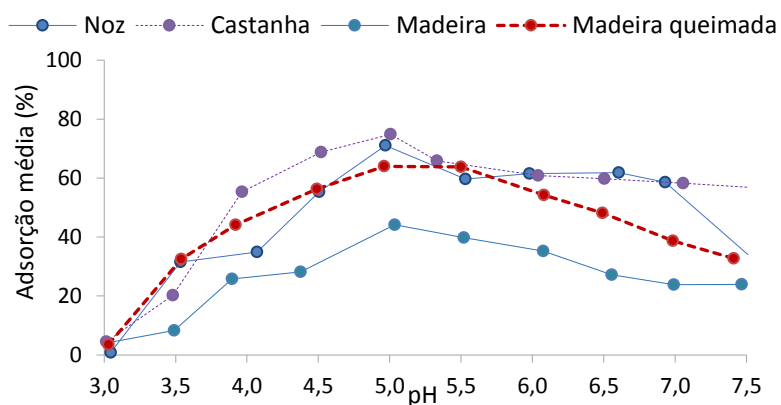


Figura 5: Adsorção média do níquel em diferentes pH's.

Todos os adsorventes apresentaram adsorção máxima na faixa de pH compreendida entre 5,0 e 5,5. A casca de castanha obteve maior retenção (74,8%), seguido pela noz (71,0%), madeira queimada (63,9%), e a madeira (44,2%).

Krishnan et al., (2011) definiram num estudo realizado com carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar, que há um acréscimo na adsorção de Ni^{2+} até pH 4,0, logo um outro acréscimo até pH 7,5 e, posteriormente, queda da percentagem de adsorção. Comportamento semelhante foi obtido neste trabalho, pois verifica-se um aumento inicial na adsorção, em pH mais baixo, seguido de queda após atingir a retenção máxima. Em valores de pH acima de 7,5 a adsorção tende a diminuir, devido à formação de $Ni(OH)_2$, que pode induzir à precipitação dos íons.

Considera-se, portanto, a faixa de pH em torno de 5,0 como a mais favorável para reter íons de níquel, sendo este o pH aplicado nos estudos posteriores.

6.1.3. Crómio

Foi possível perceber uma considerável variação no processo de retenção de íons de crómio, relativamente ao tipo de material biossorvente aplicado e o pH da solução (Figura 6).

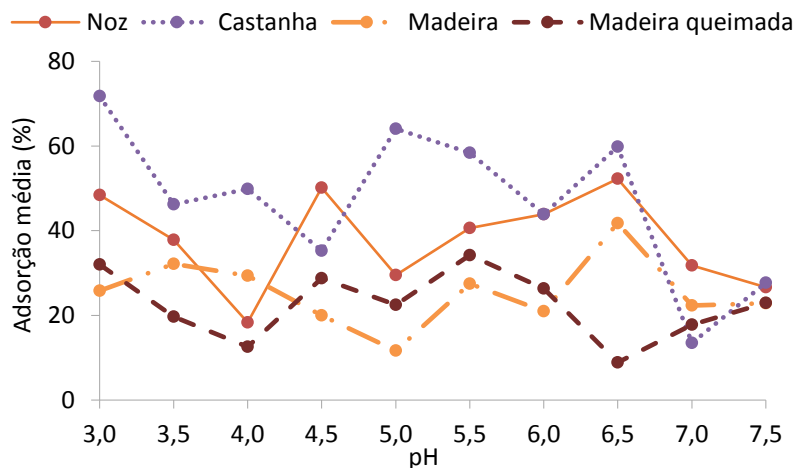


Figura 6: Adsorção média do crómio em diferentes pH's.

Em valores de pH da solução baixos, a interação do Cr^{6+} com os sítios ativos do biossorvente é favorecida, devido a diferença de cargas entre metal e adsorvente. À medida que o pH aumenta, a carga superficial dos biossorventes torna-se negativa e a adsorção diminui (Singha et al., 2011). Este comportamento foi identificado na adsorção de crómio com casca de castanha (remoção em torno de 71,8%). Para os demais materiais, a maior retenção de iões foi detetada em valores de pH superiores, pH 6,5 para a casca de noz (52,3%), assim como, para a madeira (41,8%) e pH 5,5 para madeira queimada (34,2%). Nota-se que há resultados satisfatórios quando o crómio está em contacto com a casca de castanha ou casca de noz, já para as madeiras a retenção não é notória (inferior a 50%).

Junior et al. (2012) avaliaram a retenção de iões de crómio em madeira de *Pinus* spp. e encontrou os melhores resultados em pH 5,0. Oliveira e Féris (2015) constataram em estudo com carvão ativado, que em pH 2,0 a retenção de Cr^{6+} atinge valores de 100%, e diminui gradativamente com o aumento do pH. Singha et al. (2011) não obtiveram resultados significativos na adsorção de Cr^{6+} em valores de pH superiores a 6,0.

De acordo com Junior et al. (2012), os iões de crómio podem reagir com a celulose, hemicelulose ou lenhina, dependendo das condições de pH do meio e as espécies que predominam em solução, por essa razão, o processo pode ver-se prejudicado ou favorecido, consoante a reação dos componentes em solução.

O processo mostrou-se heterogéneo e, por isso, não foi possível definir uma faixa assertiva de pH para a remoção deste metal. Há que ressaltar que o processo de determinação do crómio em solução utilizado contabiliza, ao mesmo tempo, o crómio

trivalente e hexavalente. Sendo que apenas o crômio hexavalente é tóxico, e este se encontra essencialmente para pH mais baixo. O valor de pH por volta dos 4,5 foi utilizado para os demais ensaios, considerando os resultados mais favoráveis e que vão de encontro aos verificados na bibliografia consultada.

A aplicabilidade destes biossorventes sem o controle do pH é possível, porém sem promover uma adsorção máxima. Por isso, a eficiência do método poderia ver-se reduzida. Os efluentes urbanos normalmente apresentam um pH próximo ao neutro, nesse caso, a remoção de chumbo não seria afetada, pois o pH ideal para sua remoção é na faixa neutra. Na remoção de níquel, considerando o pH 7,0 a adsorção máxima ronda os 58,3% para a noz e castanha, 38,7% para a madeira queimada e 23,9% para a madeira, valores muito inferiores aos obtidos com o pH otimizado. Para o crômio, a percentagem de retenção em pH 7,0 não seria efetiva para os biossorventes, porém a adsorção máxima para a noz e madeira foi observada em pH 6,5, com valores de 52,3% e 41,8%, respectivamente.

Em estudo realizado com carvão ativado granular comercial, na remoção do Cr^{6+} em meio líquido, definiu-se que a capacidade de adsorção do carvão ativado é dependente do pH da solução (Souza et al., 2009).

Portanto, o ajuste do pH do meio pode tornar o tratamento de efluentes mais trabalhoso e com custos mais elevados, porém a eficiência do método de adsorção é diretamente dependente do pH da solução.

6.2. Cinética da adsorção

Com os valores do pH da solução já otimizado, as análises da cinética da adsorção foram levadas a cabo de acordo com o método descrito anteriormente (seção 5.3).

Os resultados encontrados analisando os modelos, e os respectivos parâmetros calculados são apresentados a seguir para o chumbo, níquel e crômio.

A Figura 7 exemplifica a eficiência da adsorção de íons de chumbo (a), níquel (b) e crômio (c) ao longo do tempo de ensaio, para os diferentes adsorventes estudados.

Capítulo 6 – Resultados e discussão

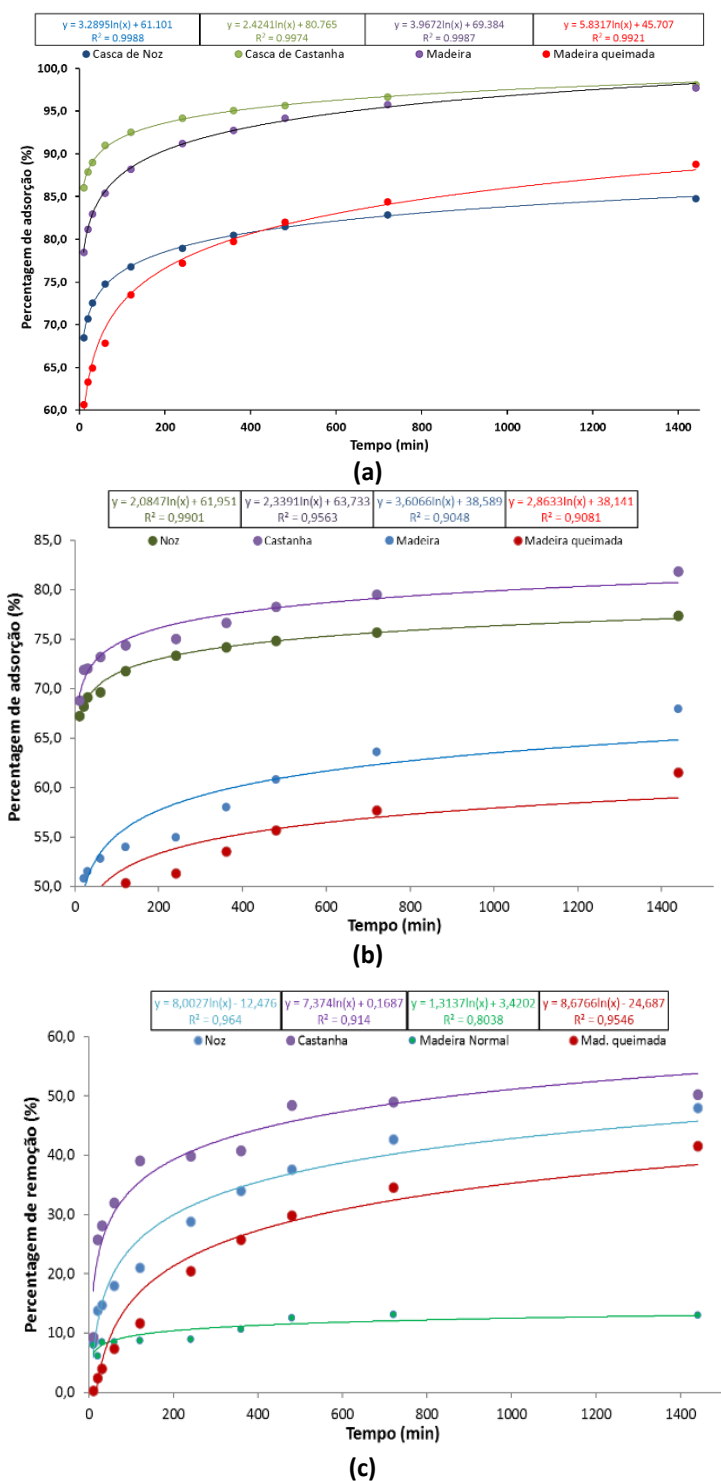


Figura 7: Eficiência da adsorção ao longo do tempo para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).

Foi possível perceber uma maior taxa de retenção no início do processo de adsorção, e um crescimento menor com o aumento do tempo de ensaio até o equilíbrio ou saturação do bioadsorvente. A maior retenção de chumbo foi verificada com a casca de castanha (98,1%), seguido pela madeira (97,8%). Os demais bioadsorventes também obtiveram resultados significativos com adsorção próxima a 90%. Para o níquel, a

adsorção mais favorável também se deu com a casca de castanha (81,9%), seguido pela casca de noz (77,4%), madeira (68,0%) e madeira queimada (61,6%). Na remoção dos íons de crómio, a casca de castanha foi também o adsorvente que apresentou a retenção máxima (50,2%), os demais biossorventes não atingiram 50% de remoção.

6.2.1. Chumbo

Os parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, calculados para a adsorção do chumbo, são apresentados nas Tabelas 5 e 6, respetivamente.

Tabela 5: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o chumbo.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				
	k_1 (L/min)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R^2	k_2 (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R^2
Noz	2,80E-03	0,822	5,30	0,962	1,74E-02	0,490	5,31	5,30	1,00
Castanha	2,80E-03	0,587	6,13	0,945	2,78E-02	1,017	6,05	6,13	1,00
Madeira	3,10E-03	0,996	6,11	0,973	1,48E-02	0,533	6,00	6,11	1,00
Madeira queimada	2,60E-03	1,537	5,55	0,968	9,03E-03	0,254	5,31	5,55	0,999

Tabela 6: Parâmetros dos modelos de Elovich e difusão intrapartícula para o chumbo.

	Elovich			Difusão Intrapartícula		
	A	b	R^2	C	$kdif$	R^2
Noz	2,40E+07	4,86	0,999	4,39	2,85E-02	0,884
Castanha	4,47E+13	6,60	0,997	5,47	2,08E-02	0,866
Madeira	9,80E+06	4,03	0,999	5,03	3,43E-02	0,885
Madeira queimada	9,23E+02	2,74	0,992	3,85	5,18E-02	0,926

A cinética da adsorção do chumbo foi representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 variando de 0,999 (madeira queimada) a 1,00 (demais adsorventes). Apesar de o modelo de pseudo-primeira ordem e de Elovich também obterem um bom R^2 para todos os biossorventes.

Assim como neste trabalho, Aygün et al. (2003) concluíram em seu estudo com biossorventes de quitosana, que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é aplicável na descrição da adsorção de íons de Pb^{2+} . Badawi et al. (2017) também em estudo com quitosana, definiram que a cinética de adsorção do chumbo segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtendo R^2 em torno de 0,999. Da mesma forma, a

cinética da adsorção com a casca de laranja modificada, seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem para os iões de chumbo, com R^2 ao redor de 0,999 (Feng et al., 2011). Já Inyang et al. (2016) concluíram que a equação de Elovich descreveu adequadamente a sorção de chumbo por Na-montmorilonita e caulinita com R^2 de cerca de 0,929 e 0,898, respetivamente. Em estudo semelhante, o modelo de Elovich foi aquele que melhor descreveu os dados experimentais da adsorção de chumbo por carvão ativado de cascas de coco (Largitte e Pasquier, 2016).

Feng et al. (2011) sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem supõe que a limitação da taxa pode ser a sorção química. Ou seja, o processo de adsorção ocorre por quimissorção, que envolve ligações químicas entre os grupos funcionais dos biossorventes e os iões metálicos por troca ou compartilhamento de eletrões de valência (Badawi et al., 2017).

6.2.2. Níquel

Os parâmetros dos modelos encontrados para a adsorção do níquel são apresentados na Tabela 7 (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem) e Tabela 8 (Elovich e difusão intrapartícula).

Tabela 7: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda para o níquel.

	Pseudo- primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				
	k_1 (L/min)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R^2	k_2 (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R^2
Noz	2,50E-03	0,546	4,84	0,956	2,46E-02	0,575	4,84	4,84	1,00
Castanha	2,20E-03	0,675	5,12	0,966	2,13E-02	0,527	4,98	5,12	1,00
Madeira	1,90E-03	1,156	4,25	0,977	1,07E-02	0,169	3,98	4,25	0,998
Madeira queimada	1,80E-03	0,907	3,85	0,971	1,47E-02	0,191	3,61	3,85	0,999

Tabela 8: Parâmetros dos modelos de Elovich e difusão intrapartícula para o níquel.

	Elovich			Difusão Intrapartícula		
	a	B	R^2	C	$kdif$	R^2
Noz	9,94E+10	6,84	0,956	4,23	0,019	0,924
Castanha	1,05E+12	7,67	0,990	4,37	0,021	0,942
Madeira	1,00E+04	4,44	0,905	2,99	0,035	0,978
Madeira queimada	1,09E+05	5,59	0,908	2,84	0,027	0,970

Os resultados das análises com iões de níquel demonstraram que a adsorção é descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os coeficientes R^2 foram iguais a 1,00 para a noz e castanha, 0,999 para a madeira queimada e 0,998 para a madeira.

Semelhante a este estudo, a biossorção de níquel pelo farelo de arroz seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Gürel, 2017). A *Spirulina platensis* foi também aplicada para remover níquel de soluções aquosas, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem que melhor descreveu a cinética de adsorção (Gürel, 2017). Já para Krishnan et al. (2011), a adsorção de Ni²⁺ pelo bagaço de cana-de-açúcar foi melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

O modelo de Elovich representou bem os dados dos ensaios com a noz e castanha, já as madeiras seguiram o modelo de difusão intrapartícula. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou, também, boa correlação.

É possível definir, portanto, que a adsorção do níquel é maioritariamente caracterizada pelo processo de quimissorção, porém pode ocorrer de forma mais complexa consoante ao tipo de material biossorvente, não sendo um mecanismo único que define a taxa de sorção.

6.2.3. Crómio

Para o processo de adsorção do crómio, os parâmetros dos modelos cinéticos calculados para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula são demonstrados nas Tabelas 9 e 10, respetivamente.

Tabela 9: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o crómio.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				
	k ₁ (L/min)	q _e calc (mg/g)	q _e exp (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q _e calc (mg/g)	q _e exp (mg/g)	R ²
Noz	2,70E-03	2,32	3,00	0,996	2,76E-03	0,027	3,14	3,00	0,987
Castanha	4,60E-03	1,75	3,14	0,908	4,71E-03	0,048	3,18	3,14	0,996
Madeira	5,30E-03	0,49	0,83	0,897	1,91E-02	0,013	0,83	0,83	0,985
Madeira queimada	2,50E-03	2,54	2,60	0,995	4,06E-04	0,005	3,40	2,60	0,821

Tabela 10: Parâmetros dos modelos de Elovich e difusão intrapartícula para o crómio.

	Elovich			Difusão Intrapartícula		
	a	b	R ²	C	kdif	R ²
Noz	1,05E-01	2,00	0,964	0,550	0,073	0,955
Castanha	4,72E-01	2,17	0,914	1,344	0,060	0,726
Madeira	1,09E+00	12,15	0,807	0,427	0,012	0,843
Madeira queimada	3,15E-02	1,84	0,955	0,113	0,080	0,964

Em relação à cinética da adsorção do crômio, observaram-se comportamentos diferentes em relação aos materiais adsorventes, para a casca de noz e a madeira queimada o modelo cinético mais representativo foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,996$ e $0,995$, respetivamente), para os demais adsorventes o modelo seguido foi o de pseudo-segunda ordem, com correlação de $0,985$ (madeira) e $0,996$ (castanha).

O modelo de Elovich apresentou bons resultados para a noz, castanha e madeira queimada, com correlação de $0,964$, $0,914$ e $0,955$, respetivamente. Assim como, o modelo de difusão intrapartícula foi eficaz na representatividade dos dados para a noz e madeira queimada ($R^2= 0,955$ e $0,964$, respetivamente).

Resultados semelhantes à madeira e a casca de castanha foram obtidos por Ghaneian et al. (2017), concluíram que o modelo de pseudo-segunda ordem representou bem a adsorção de Cr^{6+} em pó de semente de romã. Assim como os resultados obtidos por Tejada-Tovar et al. (2018), utilizando o carvão ativado de casca de laranja para adsorção do crômio, obtiveram um melhor ajuste com a equação de pseudo-segunda ordem. Também, segundo Bittencourt et al. (2018), utilizando carvões preparados a partir de palha de cana-de-açúcar e palha de coco como adsorventes, mostraram que a eficiência da remoção de Cr^{6+} em solução aquosa se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Já utilizando a casca de laranja *in natura*, Tejada-Tovar et al. (2018) observaram que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem permitiu descrever adequadamente os dados experimentais, em concordância aos resultados obtidos para a casca de noz e madeira queimada.

A cinética da adsorção para o crômio mostrou ser complexa, entende-se que mais de um mecanismo de retenção possa ter lugar no processo. Ghaneian et al. (2017) citaram que o processo de adsorção de Cr^{6+} com pó de semente de romã também foi complexo, e ambos os mecanismos de sorção contribuíram para o controle da taxa de adsorção.

6.3. Isotérmicas da adsorção

Na Figura 8 estão representadas as quantidades de iões adsorvidas q_e (mg/g) pelas concentrações de adsorvato no equilíbrio C_{eq} (mg/L). É possível observar que todas as curvas apresentam uma tendência logarítmica. De forma geral, esse tipo de isotérmica é considerada favorável ao processo de adsorção, pois possibilita a retenção de

quantidades relativamente altas de iões em solução, mesmo com baixas concentração do adsorvato (Moreira et al., 2018).

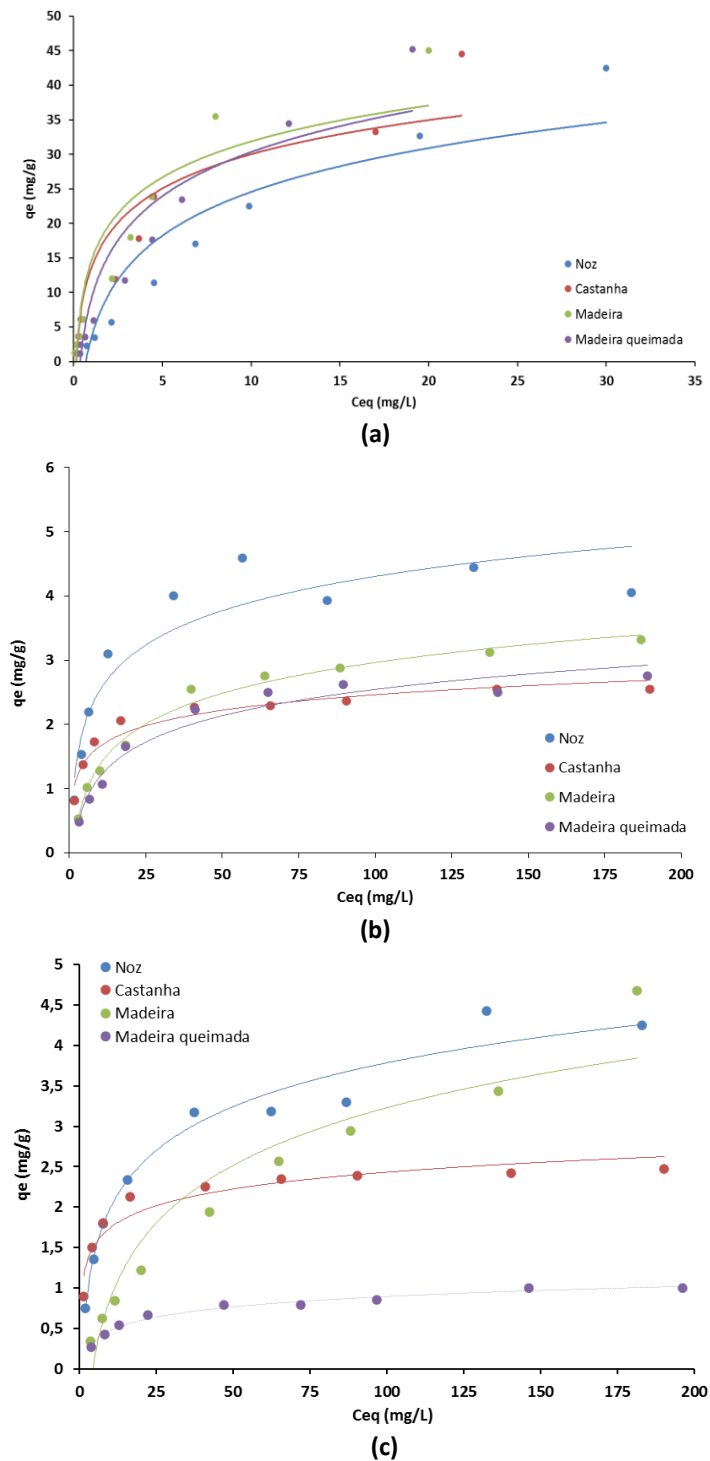


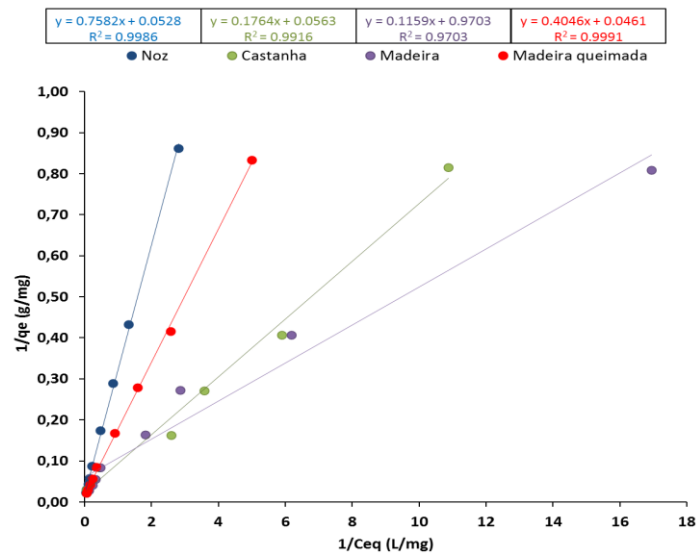
Figura 8: Esboço de q_e vs C_{eq} para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).

As equações das isotérmicas de equilíbrio de Langmuir (Equação 10) e Freundlich (Equação 13) foram calculadas e os parâmetros encontrados para cada ensaio são apresentados nas tabelas que seguem. O parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL)

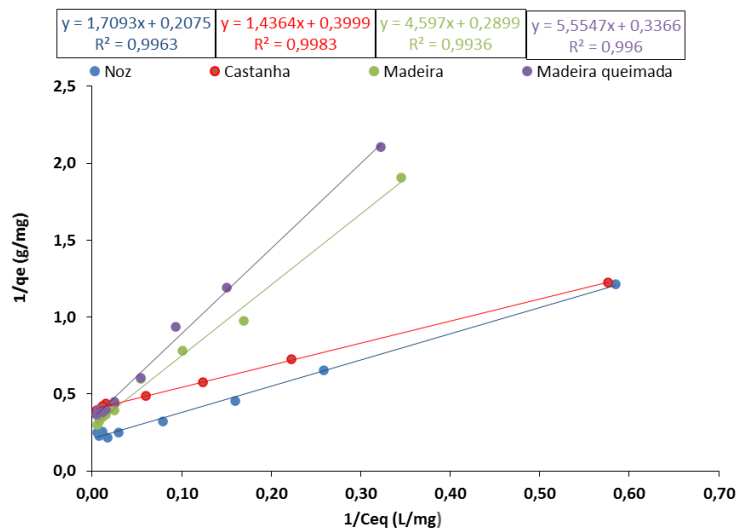
Capítulo 6 – Resultados e discussão

também foi calculado (Equação 11), e os resultados são apresentados a seguir, conforme a descrição na Tabela 3.

As constantes dos modelos de isotérmicas da adsorção de Langmuir e Freundlich foram calculadas a partir dos gráficos que seguem. A Figura 9 representa a relação $1/q_e$ vs $1/C_e$ para isotérmica de Langmuir, e na Figura 10, a relação $\log q_e$ vs $\log C_e$ para o modelo de Freundlich. Os parâmetros podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear.

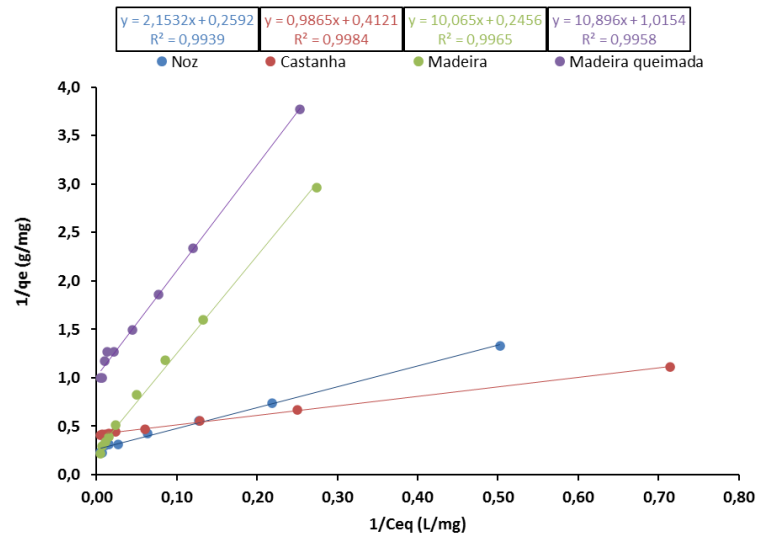


(a)



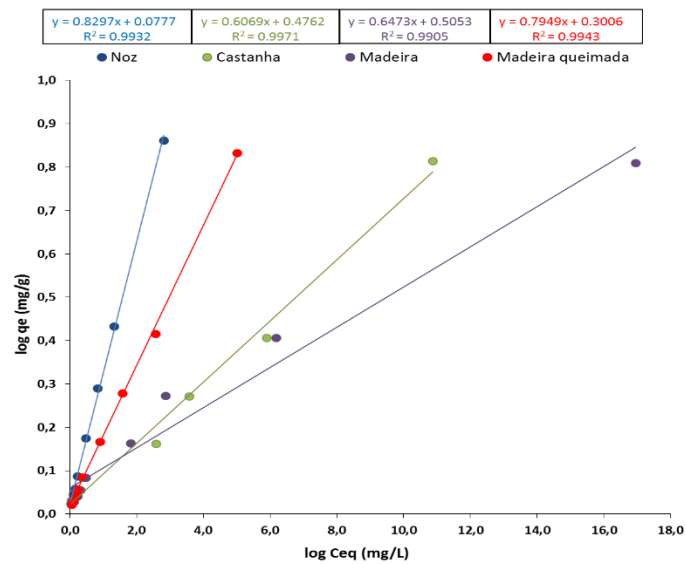
(b)

Capítulo 6 – Resultados e discussão

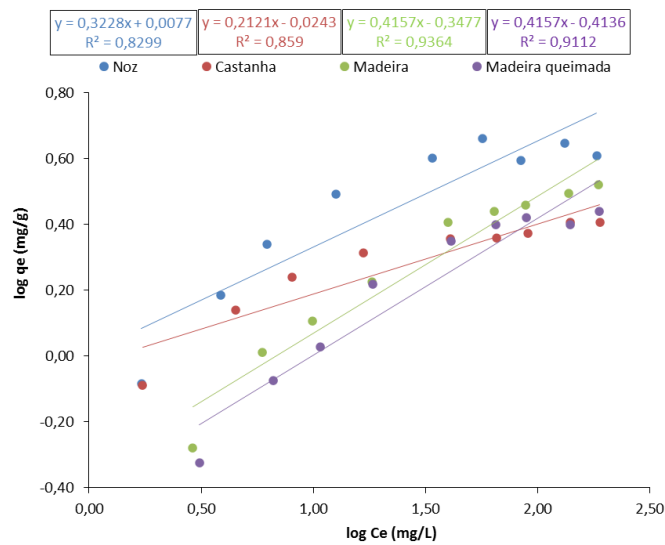


(c)

Figura 9: Isotérmicas de equilíbrio de Langmuir para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).



(a)



(b)

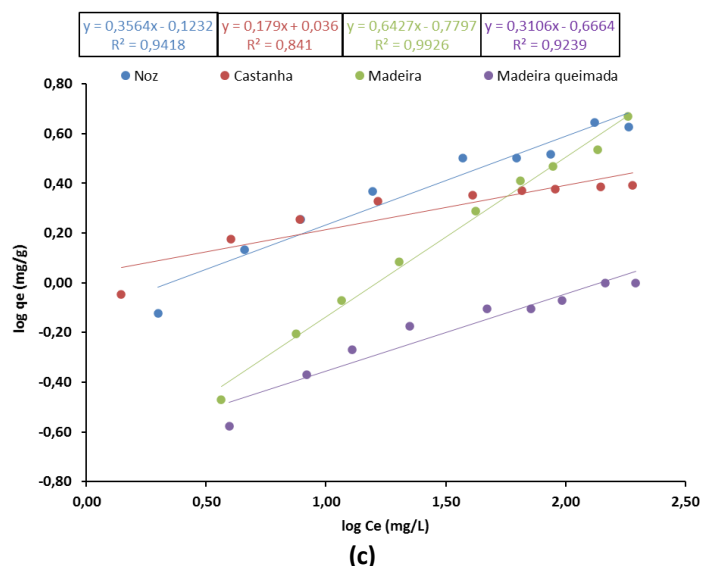


Figura 10: Isotérmica de equilíbrio de Freundlich para o chumbo (a), níquel (b) e crómio (c).

6.3.1. Chumbo

Na Tabela 11 estão representados os parâmetros de Langmuir e Freundlich calculados para a adsorção do chumbo.

Tabela 11: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para o chumbo.

	Langmuir			Freundlich		
	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)
Noz	0,999	47,4	0,070	0,993	1,21	2,99
Castanha	0,992	44,4	0,319	0,997	1,65	7,48
Madeira	0,970	16,6	1,295	0,991	1,55	8,00
Madeira queimada	0,999	54,4	0,114	0,994	1,26	4,99

Ambos os modelos apresentaram um bom enquadramento aos dados do ensaio, com adsorção máxima entre 16,6 mg/g (madeira) e 54,4 mg/g (madeira queimada). Para a casca de noz e madeira queimada, a isotérmica de Langmuir foi mais representativa com R²= 0,999. Já para a castanha e madeira, a isotérmica de Freundlich foi mais eficaz na representatividade dos dados com R² de 0,997 e 0,991, respetivamente. Muito embora, a constante *n* de Freundlich, com valores superiores a 1, indique um processo de adsorção favorável para todos os bioadsorventes.

Resultados semelhantes ao da madeira foram obtidos por Junior et al. (2012), em que os dados de adsorção de Pb²⁺ pela casca de *Pinus spp.* foram bem representados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, com adsorção máxima em torno de 12,42 mg/g em pH 5,0 e 8,63 mg/g em pH 7,0. Assim como Araújo et al. (2018), onde a isotérmica de

Langmuir descreveu a adsorção do chumbo em fruto da lobeira, com R^2 ao redor de 0,961, e obtiveram adsorção máxima de 51,0 mg/g, em concentração de 10 mg/L de chumbo, valores semelhantes foram obtidos neste trabalho para a madeira queimada. A Tabela 12 traz os valores do RL encontrados para a adsorção do chumbo nos diferentes adsorventes. Foi possível verificar que o processo de adsorção foi favorável em todos os ensaios promovidos.

Tabela 12: Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL) para adsorção de chumbo

Adsorvente	RL	Condição
Noz	0,365	Favorável
Castanha	0,111	Favorável
Madeira	0,030	Favorável
Madeira queimada	0,260	Favorável

6.3.2. Níquel

Na Tabela 13 estão representados os parâmetros das isotérmicas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich calculados para o processo de adsorção do níquel.

Tabela 13: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para o níquel.

	Langmuir			Freundlich		
	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)
Noz	0,996	4,82	0,121	0,942	2,11	0,781
Castanha	0,998	2,50	0,278	0,859	4,72	0,946
Madeira	0,994	3,45	0,063	0,936	2,41	0,449
Madeira queimada	0,996	2,97	0,061	0,911	2,41	0,386

O processo de adsorção de níquel foi mais bem representado pela isotérmica de Langmuir em ambos os biossorventes analisados, com R^2 variando de 0,994 para a madeira a 0,998 para a casca de castanha. A adsorção máxima foi de 2,50 mg/g (castanha) a 4,82 mg/g (noz).

Assim como neste estudo, Alomá et al. (2012) concluíram que a biossorção de níquel foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir para o bagaço de cana-de-açúcar, com q_{max} = 2,23 mg/g, semelhante aos valores encontrados para a castanha e madeira queimada. Moreira et al. (2018) analisaram casca de ovo de galinha como biossorvente, ambos os modelos descreveram adequadamente a adsorção, e obtiveram adsorção máxima em torno de 9,79 mg/g, adsorção superior às obtidas neste estudo.

A biossorção de níquel, em concentração de 100 mg/L, pelo farelo de arroz, também se ajustou bem à isotérmica de Langmuir, com adsorção máxima de 39,76 mg/g para o farelo não tratado, e 101,90 mg/g quando quimicamente modificado com H₃PO₄ (Zafar et al., 2007). Em trabalho semelhante, Krishnan et al. (2011) aplicaram carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na remoção de níquel (concentração de 50 mg/L), a isotérmica de Langmuir explicou com precisão os dados de equilíbrio, e obtiveram q_{max} entre 73,56 mg/g (bagaço *in natura*) e 140,85 mg/g (bagaço em forma de carvão ativado). A superioridade nos valores de adsorção máxima encontrados para o níquel na literatura consultada, sugere que um pré-tratamento (químico ou físico) do material adsorvente pode ser favorável ao processo de sorção desses íons.

Os parâmetros de equilíbrio (RL) da isotérmica de Langmuir estipulados para a adsorção do níquel são demonstrados no Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL) para adsorção de níquel.

Adsorvente	RL	Condição
Noz	0,248	Favorável
Castanha	0,126	Favorável
Madeira	0,388	Favorável
Madeira queimada	0,398	Favorável

O processo pode ser considerado favorável em ambos os casos, pois o valor do RL está situado entre 0 e 1.

6.3.3. Crómio

Os parâmetros calculados para os modelos de isotérmicas em análise, para o processo de adsorção do crómio, são demonstrados na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para o crómio.

	Langmuir			Freundlich		
	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)
Noz	0,994	3,86	0,120	0,942	2,81	0,753
Castanha	0,998	2,43	0,418	0,983	16,05	0,558
Madeira	0,997	4,07	0,024	0,993	1,56	0,166
Madeira queimada	0,996	0,99	0,093	0,924	3,22	0,216

Ambos os modelos de isotérmicas apresentaram boa representatividade dos dados do crómio. Porém, o modelo de isotérmica de equilíbrio de Langmuir teve o melhor ajuste, com correlação entre 0,994 (noz) e 0,998 (castanha). Para o crómio, a adsorção máxima foi entre 0,99 mg/g (madeira queimada) e 4,07 mg/g (madeira).

Comportamento semelhante foi verificado por Moreira et al. (2018), em que o modelo de Langmuir representa bem o processo de adsorção de crómio com R^2 em torno de 0,989 para a casca de ovo de galinha, com q_{max} de cerca de 6,72 mg/g, que se aproxima aos resultados verificados neste trabalho. Souza et al. (2009) promoveram adsorção do crómio hexavalente em carvão ativado granular, e concluíram que o modelo de Langmuir representa satisfatoriamente os dados com R^2 de 0,988, e obtiveram $q_{max} = 0,54$ mg/g, inferior a adsorção máxima encontrada para os materiais analisados no presente estudo.

Em contraponto, a adsorção de crómio pela casca de Pinus apresentou melhor ajuste pelo modelo de Freundlich (Junior et al., 2012). Singha et al. (2011) verificaram que a adsorção de Cr^{6+} , para os adsorventes testados, seguiu a isotérmica de equilíbrio de Langmuir, com q_{max} entre 11,39 mg/g para a casca de arroz (concentração de 25 mg/L) e 20,70 mg/g para a serradura (concentração de 50 mg/L), valores mais favoráveis que os encontrados neste trabalho.

Na Tabela 16 estão descritos os valores do RL calculados para a adsorção do crómio. Assim como em todos os ensaios, os resultados foram favoráveis para ambos os adsorventes.

Tabela 16: Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (RL) para adsorção de crómio.

Adsorvente	RL	Condição
Noz	0,249	Favorável
Castanha	0,087	Favorável
Madeira	0,621	Favorável
Madeira queimada	0,300	Favorável

A isotérmica de equilíbrio de Langmuir apresentou melhor ajuste na representação dos dados experimentais, que o modelo de Freundlich. Assim, pode-se dizer que a adsorção dos iões de chumbo, níquel e crómio, pelos materiais adsorventes em análise, ocorre em monocamada, levando em consideração um número limitado de sítios ativos disponíveis na superfície dos biossorventes. Dessa forma, à medida que os sítios são ocupados, a retenção de iões metálicos presentes na solução tende a diminuir.

Portanto, os materiais estudados podem ser aplicados em processos de adsorção para a remoção de iões metálicos em meio aquoso, *in natura* e à temperatura ambiente, pois promovem com eficiência a retenção dos iões, principalmente do chumbo, em que a

Capítulo 6 – Resultados e discussão

adsorção máxima obteve valores de 16,6 mg/g (madeira) a 54,4 mg/g (madeira queimada).

7. Conclusão

Este trabalho permite concluir que a utilização de resíduos lenhocelulósicos agroindustriais como biossorventes, promove com eficiência a remoção dos metais pesados, como o chumbo, níquel e crómio, em meio líquido.

1. Em relação a otimização do pH da solução:

- Para o chumbo, os valores de pH entre 6,5 e 7,5 são ideais para a adsorção destes iões, com adsorção máxima de 96,0%, quando em contacto com as cascas de castanha e de noz;
- Para o níquel, os valores entre 5,0 e 5,5 resultaram mais favoráveis, e a maior adsorção, em torno de 74,8%, se deu com a casca de noz;
- Para o crómio, não foi possível definir uma faixa de pH adequada, a maior taxa de remoção foi obtida com a casca de castanha, 71,8% em pH 3,0.

A aplicação dos biossorventes em processos de adsorção sem o ajuste do pH é possível, porém a eficiência da remoção dos iões metálicos seria reduzida.

2. Em termos de cinética da adsorção:

- Para o chumbo, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve melhor ajuste, com R^2 variando de 0,999 (madeira queimada) a 1,00 (demais biossorventes);
- Para o níquel, o modelo com melhor ajuste foi também o de pseudo-segunda ordem, com $R^2= 0,998$ (madeira), 0,999 (madeira queimada) e 1,00 (noz e castanha);
- Para o crómio, a cinética da reação mostrou-se complexa, a casca de noz e a madeira queimada obtiveram melhor ajuste com o modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2= 0,996$ e 0,995, respetivamente). Já a casca de castanha e a madeira,

enquadram-se no modelo de pseudo-segunda ordem com $R^2 = 0,987$ e $0,985$, respetivamente.

Assume-se que os processos de sorção dos materiais lenhocelulósicos para o chumbo e níquel ocorram por quimissorção, e no caso do crómio os mecanismos são variados, podendo ocorrer mais de um tipo de sorção consoante o biossorvente aplicado.

3. Quanto as isotérmicas de equilíbrio:

- Os parâmetros de equilíbrio RL de Langmuir e n de Freundlich, indicaram que a adsorção foi favorável em todos os ensaios, com os parâmetros calculados entre $0-1$ e > 1 , respetivamente;
- Para o chumbo, o modelo de Langmuir demonstrou boa representatividade aos dados experimentais para a noz e madeira queimada, com valores de R^2 iguais a $0,999$. Já o modelo de Freundlich foi mais representativo para a castanha e madeira, com R^2 de $0,997$ e $0,991$, respetivamente;
- Para o níquel, as isotérmicas seguiram o modelo de Langmuir, as correlações foram iguais a $0,994$ para a madeira, $0,996$ para a noz e a madeira queimada, e $0,998$ para a casca de castanha;
- Para o crómio, o modelo de Langmuir também foi o mais adequado, resultou em $R^2 = 0,994$ (noz), $0,996$ (madeira queimada), $0,997$ (madeira) e $0,998$ (castanha).

Conclui-se que o processo de sorção segue, maioritariamente, o modelo de Langmuir, ocorrendo em monocamada, em sítios ativos limitados na superfície do material biossorvente. Sendo a máxima adsorção observada com os iões de chumbo variando de $16,6$ mg/g (madeira queimada) a $54,4$ mg/g (madeira). Para os iões de níquel e crómio, a adsorção máxima foi de $4,82$ mg/g (noz) e $4,07$ mg/g (madeira).

Portanto, todos os materiais analisados apresentam potencial adsorvente e capacidade de reter os iões metálicos em sua estrutura. Por isso, podem ser aplicados em processos de remoção de metais pesados de efluentes líquidos, apesar de não atingirem a retenção máxima no pH usual das águas residuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, M. F., & Haydar, S. (2016). Evaluation of a newly developed biosorbent using packed bed column for possible application in the treatment of industrial effluents for removal of cadmium ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *62*, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.12.032>
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, *91*, 317–332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>
- Alomá, I., Martín-Lara, M. A., Rodríguez, I. L., Blázquez, G., & Calero, M. (2012). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *43*(2), 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.011>
- Amorim, F. A. C., Lobo, I. P., Santos, V. L. C. S., & Ferreira, S. L. C. (2008). Espectrometria de absorção atômica: O caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, *31*(7), 1784–1790. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700033>
- Araújo, C. S. T., Almeida, I. L. S., Rezende, H. C., Marcionilio, S. M. L. O., Léon, J. J. L., & de Matos, T. N. (2018). Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchemical Journal*, *137*, 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.009>
- Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., & Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, *66*(2), 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- Badawi, M. A., Negm, N. A., Abou Kana, M. T. H., Hefni, H. H., & Abdel Moneem, M. M. (2017). Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, *99*, 465–476. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.003>
- Berton, R. S., Pires, A. M. M., Andrade, S. A. L. de, Abreu, C. A. de, Ambrosano, E. J., & Silveira, A. P. D. da. (2006). Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, *41*(8), 1305–1312. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2006000800014>
- Bittencourt, T. R. S., Silveira, F. J. L., Mendes, F. M. T., Toniolo, F. S., & Gaspar, A. B. (2018). Adsorção de cromo hexavalente com carvão ativado proveniente de diferentes biomassas. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, *1*(5), 301–304.

- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M. A., & Tenorio, G. (2009). The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.026>
- Bonanno, G., Borg, J. A., & Di Martino, V. (2017). Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment. *Science of The Total Environment*, 576, 796–806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.171>
- Carrapatoso, I., Loureiro, G., Loureiro, C., Faria, E., Todo-Bom, A., & Chieira, C. (2004). Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel: A propósito de dois casos clínicos. *Rev Port Imunoalergol*, 12(3), 261–270.
- Carvalho, J. C. B. de, & Orsine, J. V. C. (2011). Contaminação do meio ambiente por fontes diversas e os agravos à saúde da população. *Enciclopédia Biosfera*, 7(13), 1107–1118.
- Decreto-Lei N.º 236/98 de 1 de Agosto do Ministério do Ambiente, n. Diário da República - I Série A, nº 176. <https://dre.pt/application/conteudo/430457>
- Dong, X., Li, C., Li, J., Wang, J., Liu, S., & Ye, B. (2010). A novel approach for soil contamination assessment from heavy metal pollution: A linkage between discharge and adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 1022–1030. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.112>
- Duarte, R. P. S., & Pasqual, A. (2000). Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, 15(1), 13.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., & Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>
- Fleck, L., Tavares, M. H. F., & Eyng, E. (2013). Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: Uma revisão. *Revista Eixo*, 2(1), 39–52. <https://doi.org/10.19123/eixo.v2i1.105>
- Freundlich, H. (1928). Ueber thixotropie. *Kolloid-Zeitschrift*, 46(4), 289–299.
- Ghaneian, M. T., Bhatnagar, A., Ehrampoush, M. H., Amrollahi, M., Jamshidi, B., Dehvari, M., & Taghavi, M. (2017). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto pomegranate seeds: Kinetic modeling studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 331–340. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1216-8>
- Guedes, J., Souza, R., & Souza, L. (2005). Metais pesados em água do rio Jundiá - Macaíba/RN. *Revista de Geologia*, 18, 131–142.
- Gürel, L. (2017). Applications of the biosorption process for nickel removal from aqueous solutions – A Review. *Chemical Engineering Communications*, 204(6), 711–722. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1306698>

- Herrera, I., Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Peralta-Videa, J. R., Armendariz, V., & Parsons, J. G. (2003). Binding of silver (I) ions by alfalfa biomass (*Medicago sativa*): batch, pH, time, temperature, and ionic strength studies. *Journal of Hazardous Substance Research*, 4(1). <https://doi.org/10.4148/1090-7025.1026>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho, Y. S., Wase, D. a. J., & Forster, C. F. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by *Sphagnum* moss peat. *Environmental Technology*, 17(1), 71–77. <https://doi.org/10.1080/09593331708616362>
- Ho, Y.-S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- Inyang, H. I., Onwawoma, A., & Bae, S. (2016). The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research*, 155, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.013>
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Jimenez, R. S., Dal Bosco, S. M., & Carvalho, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita—Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27(5), 734–738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>
- Junior, A. C. G., Strey, L., Lindino, C. A., Nacke, H., Schwantes, D., & Seidel, E. P. (2012). Applicability of the Pinus bark for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Acta Scientiarum. Technology*, 34(1), 79–87. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v34i1.9585>
- Kovalenko, O., Novoseltseva, V., & Kovalenko, N. (2018). Biosorbents – prospective materials for heavy metal ions extraction from wastewater. *Food Science and Technology*, 12(1). <https://doi.org/10.15673/fst.v12i1.841>
- Krishnan, K., Sreejalekshmi, K. G., & Baiju, R. S. (2011). Nickel (II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*, 102(22), 10239–10247. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.069>
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1–39.
- Lambert, M., Leven, B., & Green, R. (2000). New methods of cleaning up heavy metal in soils and water. *Environmental Science and Technology briefs for Citizens*, 1–3.

- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Moreira, D. A., Souza, J. A. R. de, Silva, É. L., Gonçalves, J. M., Rezende, D. C. V., Oliveira, W. M., Ribeiro, W. A. S., & Rezende, J. G. F. (2018). Biossorção de metais pesados pela casca de ovo de galinhas poedeiras. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, 9(7), 289–295. <https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.007.0027>
- Muniz, D. H. de F., & Oliveira-Filho, E. C. (2006). Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, 4(1), 83–100. <https://doi.org/10.5102/ucs.v4i1.24>
- Norseth, T. (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, 40, 121–130.
- Ofomaja, A. E., & Ho, Y.-S. (2007). Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.039>
- Oliveira, F. M. de, Melo, E. I. de, Sousa, P. A. R., & Coelho, L. M. (2017). Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. *Tecnologias em pesquisa: Ciências exatas e biológicas* (1.a ed., pp. 27–42). Editora Blucher. <https://doi.org/10.5151/9788580392326-02>
- Oliveira, R. F., & Féris, L. A. (2015). Estudo da influência do ph na adsorção de cromo (vi) em carvão ativado granular. *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 7114–7118. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0446-25460-145229>
- Pio, M. C. da S., Souza, K. dos S. de, & Santana, G. P. (2013). Capacidade da *Lemna aequinoctialis* para acumular metais pesados de água contaminada. *Acta Amazonica*, 43(2), 203–210. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672013000200011>
- Poleto, C., & Martinez, L. L. G. (2011). Sedimentos urbanos: Ambiente e água. *Holos Environment*, 11(1), 01–15. <https://doi.org/10.14295/holos.v11i1.3053>
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., & Aliyeva, J. (2020). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>
- Rao, P. R., Eranna, B. C., Berekute, A. K., & Duraisamy, R. (2018). Studies on separation of heavy metals from aqueous solutions using biosorbents. *Malaysian Journal of Chemistry*, 20(1), 128–137.

- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *Journal of Environmental Management*, 179, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.045>
- Rodrigues, A. C. D., Santos, A. M. dos, Santos, F. S. dos, Pereira, A. C. C., & A. Sobrinho, N. M. B. (2016). Response mechanisms of plants to heavy metal pollution: Possibility of using macrophytes for remediation of contaminated aquatic environments. *Revista Virtual de Química*, 8(1). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160017>
- Roginsky, S., & Zeldovich, Y. B. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, 1(554).
- Santana, J. S., Santos, B. R. dos, & Resende, B. de O. (2020). Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. *INOVAE - Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation (ISSN 2357-7797)*, 8(1), 143–157.
- Sarkar, B. (2002). *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press.
- Silva, W. G. da, Carvalho, D. do C., & Junio, W. M. O. (2016). Remoção de chumbo em soluções aquosas por biossorção utilizando cascas de maracujá quimicamente modificados. *Blucher Engineering Proceedings*, 3(2), 64–71. <https://doi.org/10.5151/engpro-eneeamb2016-awrd-007-4877>
- Singha, B., Naiya, T. K., Bhattacharya, A. kumar, & Das, S. K. (2011). Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents – FTIR studies. *Journal of Environmental Protection*, 02(06), 729. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.26084>
- Song, T., Liang, J., Bai, X., Li, Y., Wei, Y., Huang, S., Dong, L., Qu, J., & Jin, Y. (2017). Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia auricular* matrix waste. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1023–1031. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.111>
- Souza, A. K. R., Morassuti, C. Y., & Deus, W. B. de. (2018). Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. *Acta Biomedica Brasiliensia*, 9(3), 95–106. <https://doi.org/10.18571/acbm.189>
- Souza, R. S., Carvalho, S. M. L., Garcia Júnior, M. R. L., & Sena, R. S. F. (2009). Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amazonica*, 39(3), 661–668. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300022>
- Standard Methods. (2018). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.043>
- Sulaymon, A. H., Mohammed, A. A., & Al-Musawi, T. J. (2013). Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 3011–3023. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1208-2>

- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tejada-Tovar, C., Gonzalez-Delgado, A., & Villabona-Ortiz, A. (2018). Adsorption kinetics of orange peel biosorbents for Cr (VI) uptake from water. *Contemporary Engineering Sciences*, 11(24), 1185–1193. <https://doi.org/10.12988/ces.2018.83105>
- Velić, N., Stjepanović, M., Begović, L., Habuda-Stanić, M., & Jakovljević, T. (2018). Valorisation of waste wood biomass as biosorbent for the removal of synthetic dye methylene blue from aqueous solutions. *South-East European Forestry*, 9(2). <https://doi.org/10.15177/seefor.18-13>
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427–451. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- Zafar, M. N., Nadeem, R., & Hanif, M. A. (2007). Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.055>
- Zinkus, G., Byers, W., & Doerr, W. (1998). Identify Appropriate Water Reclamation Technologies. *Chemical Engineering Progress.*, 19–31.