



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

TALITA DE OLIVEIRA CARETTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS CASCAS DE MARACUJÁ  
AMARELO E DE MEXERICA COMO BIOSSORVENTES DE  
METAIS PESADOS**

---

Londrina  
2010

TALITA DE OLIVEIRA CARETTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS CASCAS DE MARACUJÁ  
AMARELO E DE MEXERICA COMO BIODISSORVENTES DE  
METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rení Ventura da Silva Alfaya

Londrina  
2010

TALITA DE OLIVEIRA CARETTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS CASCAS DE MARACUJÁ  
AMARELO E DE MEXERICA COMO BIORREAGENTES DE METAIS  
PESADOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara  
Universidade Estadual do Centro-Oeste -  
Unicentro

---

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozim Zaia  
UEL – Londrina – PR

Londrina, 26 de novembro de 2010

## **DEDICATÓRIA**

À Deus, aos meus pais e irmão, ao meu esposo, e a todos que de alguma maneira colaboraram com este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya, por toda a dedicação e principalmente por ter acreditado em mim e neste trabalho.

À Deus que me deu vida e me permitiu chegar até aqui.

Aos meus pais pelo incentivo e confiança depositada.

Ao meu esposo pelo companheirismo e compreensão.

À Camila por toda sua dedicação, esforço e ajuda.

Ao Álisson, por ser tão prestativo e ajudador.

Ao Diego, pela ajuda com as amostras de PCZ.

Aos companheiros de laboratório, pois sozinha eu nada conseguiria.

À Fróes, uma grande conselheira.

Aos colegas de turma.

À minha amiga Daiana, por todo apoio e companheirismo.

À professora Rení por toda sua paciência e companheirismo.

Aos técnicos de laboratório.

À Rose do Laboratório de Solos do IAPAR – Londrina pela ajuda com as análises de ICP.

Ao Dr. Marcos Antonio Pavan do Laboratório de Solos do IAPAR -  
Londrina pelas análises de ICP.

À Universidade Estadual de Londrina.

CARETTA, Talita de Oliveira. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como bioissorventes de metais pesados.** 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

## RESUMO

Este trabalho mostra uma metodologia para a preparação das farinhas da casca do maracujá amarelo azedo, *Passiflora edulis Sims f. flavicarpa* e da mexerica, *Citrus nobilis* e a avaliação das propriedades de adsorção, destes materiais como bioissorventes de íons de metais pesados (Cu, Cd e Pb) em solução aquosa. A farinha foi produzida a partir das cascas das frutas de forma altamente reprodutiva e de maneira a preservar as boas propriedades de adsorção destes materiais. A fração de farinha utilizada neste trabalho foi separada por peneiras de forma a conter apenas partículas de tamanho entre 0,15 e 0,25 mm. Estudos de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução aquosa foram realizados com a técnica da batelada com intuito de conhecer: a capacidade máxima de adsorção dos bioissorventes, a influência do tempo de contato, a influência da variação do pH da solução aquosa e a influência da variação da concentração dos íons em solução aquosa no processo de adsorção. Experimentos foram realizados para verificar também o comportamento da adsorção dos íons metálicos pelos materiais em diferentes temperaturas. Foram obtidos os valores de capacidade máxima de adsorção para farinha da casca do maracujá e da mexerica iguais a 97,37 e 131,12  $\text{mg Cu g}^{-1}$ , 204,92 e 322,58  $\text{mg Cd g}^{-1}$  e 286,53 e 398,41  $\text{mg Pb g}^{-1}$ , respectivamente. O processo atinge o equilíbrio rapidamente (20 min) e o pH ótimo para o processo de adsorção é igual a 5,0. Os dados experimentais foram tratados pelo modelo matemático de adsorção de Langmuir.

**Palavras-chave:** Mexerica. Maracujá. Adsorção. Metais pesados.

CARETTA, Talita de Oliveira. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como bioissorventes de metais pesados.** 2010. 63f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

### **ABSTRACT**

This manuscript shows the methodology used for the preparation of flour from peels of passion fruit, *Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* and tangerine, *Citrus nobilis*, and the evaluation of adsorption properties of these materials as heavy metal ions (Cu, Cd and Pb) biosorbent in an aqueous solution. The flour was made from the fruits peel in a highly reproductive way and in order to preserve the adsorption properties of this material. The flour used in this experiment was separated by sieves to contain only 0.15 and 0.25 mm particles. Studies of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions adsorption in aqueous solution were made using batch technique aiming to know: the maximum capacity of the biosorbent, the influence of contact time, the influence of pH variation of the aqueous solution and the influence of ions concentration variation in aqueous solution in the adsorption process. Experiments were also made to verify the metallic ions adsorption behavior in different temperatures. Were obtained maximum adsorption capacity values for the passion fruit shell peel flour and tangerine peel flour equals to 97.37 and 131.12 mg Cu g<sup>-1</sup>, 204.9 and 322.58 mg Cd g<sup>-1</sup> and 286.53 and 398.41 mg Pb g<sup>-1</sup>, respectively. The process reaches equilibrium quickly (20 min) and optimum pH to this adsorption process is equal to 5.0. The experimental data was treated using the Langmuir mathematic model of adsorption.

**Keywords:** Tangerine. Passion fruit. Adsorption. Heavy metals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	–	Representação da estrutura da celulose.....	19
<b>Figura 2</b>	–	Representação da estrutura da lignina .....	20
<b>Figura 3</b>	–	Representação da estrutura de um aminoácido.....	21
<b>Figura 4</b>	–	Representação da estrutura do ácido pécico .....	21
<b>Figura 5</b>	–	Representação da estrutura da frutose.....	22
<b>Figura 6</b>	–	Imagem de MEV da partícula de FNMa .....	32
<b>Figura 7</b>	–	Imagem de MEV da partícula de FMaL.....	33
<b>Figura 8</b>	–	Imagem de MEV da partícula de FNMe .....	34
<b>Figura 9</b>	–	Imagem de MEV da partícula de FMeL.....	35
<b>Figura 10</b>	–	Espectros na região do infravermelho da farinha de maracujá natural (A) e após lavagem com solução de HCl .....	38
<b>Figura 11</b>	–	Espectros na região do infravermelho da farinha de mexerica natural (A) e após lavagem com solução de HCl .....	39
<b>Figura 12</b>	–	Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Pb <sup>2+</sup> (▲) na concentração de 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> com o biossorvente FMaL.....	42
<b>Figura 13</b>	–	Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons Cu <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Pb <sup>2+</sup> (▲) na concentração de 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> com o biossorvente FMeL.....	43
<b>Figura 14</b>	–	Comportamento da adsorção dos íons Cu <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Pb <sup>2+</sup> (▲) na concentração de 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> com a variação do pH da solução usando o biossorvente FMaL com um tempo de contato de duas horas.....	44
<b>Figura 15</b>	–	Comportamento da adsorção dos íons Cu <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Pb <sup>2+</sup> (▲) na concentração de 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> com a variação do pH da solução usando o biossorvente FMeL com um tempo de contato de duas horas.....	45
<b>Figura 16</b>	–	Isotermas de concentração dos íons Cu <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Pb <sup>2+</sup> (▲) em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com o material biossorvente FMaL.....	46

<b>Figura 17</b> –	Isotermas de concentração dos íons $\text{Cu}^{2+}$ (■), $\text{Cd}^{2+}$ (●) e $\text{Pb}^{2+}$ (▲) em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com o material biossorvente FMeL.....	47
<b>Figura 18</b> –	Comportamento da adsorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ (■), $\text{Cd}^{2+}$ (●) e $\text{Pb}^{2+}$ (▲) em FMaL em diferentes temperaturas .....	52
<b>Figura 19</b> –	Comportamento da adsorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ (■), $\text{Cd}^{2+}$ (●) e $\text{Pb}^{2+}$ (▲) em FMeL em diferentes temperaturas .....	53
<b>Figura 20</b> –	Forma linear dos gráficos de adsorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ (■), $\text{Cd}^{2+}$ (●) e $\text{Pb}^{2+}$ (▲) em FMaL em diferentes temperaturas .....	54
<b>Figura 21</b> –	Forma linear dos gráficos de adsorção, dos íons $\text{Cu}^{2+}$ (■), $\text{Cd}^{2+}$ (●) e $\text{Pb}^{2+}$ (▲) em FMeL em diferentes temperaturas .....	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	–	Composição química da casca e da polpa do maracujá.....	17
<b>Tabela 2</b>	–	Composição química da casca e da polpa da mexerica.....	18
<b>Tabela 3</b>	–	Parâmetros do modelo matemático de Langmuir . ....	49
<b>Tabela 4</b>	–	Biossorventes e sua capacidade máxima de adsorção .....	50
<b>Tabela 5</b>	–	Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>b</b>	Constante de afinidade de Langmuir
<b>Ce</b>	Concentração do metal no equilíbrio (fase líquida)
<b>Co</b>	Concentração inicial do metal
<b>FNMa</b>	Farinha natural da casca de maracujá
<b>FNMe</b>	Farinha natural da casca de mexerica
<b>FMaL</b>	Farinha de casca de maracujá lavada com HCl
<b>FMeL</b>	Farinha de casca de mexerica lavada com HCl
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>ICP-AES</b>	Inductively coupled Plasma – atomic emission spectrometry
<b>K<sub>f</sub></b>	Coefficiente de Freundlich relacionado à capacidade do material em reter o sorvato
<b>m</b>	Massa do adsorvente em g
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>n</b>	Coefficiente de Freundlich relacionado à distribuição dos sítios energéticos do adsorvente
<b>N<sub>f</sub></b>	Número de mg do metal adsorvido
<b>N<sub>i</sub></b>	Número de mg do metal inicialmente adicionado
<b>N<sub>s</sub></b>	Número de mg do metal presente no sobrenadante no equilíbrio
<b>PCZ</b>	Ponto de carga zero
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>Qe</b>	Quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (N <sub>f</sub> )
<b>Qm</b>	Capacidade máxima de adsorção
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de correlação
<b>R<sub>L</sub></b>	Afinidade de Langmuir

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 OBJETIVOS.....	16
1.2 BREVES INFORMAÇÕES SOBRE O MARACUJÁ.....	17
1.3 BREVES INFORMAÇÕES SOBRE A MEXERICA.....	18
1.4 ESTRUTURAS QUÍMICAS PRESENTES NO MARACUJÁ E NA MEXERICA.....	19
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	23
2.1 REAGENTES E SOLVENTE.....	24
2.2 COLETA DAS CASCAS.....	24
2.3 PREPARAÇÃO DAS FARINHAS DAS CASCAS DE MARACUJÁ E DE MEXERICA.....	24
2.4 ANÁLISES.....	25
2.5 ADSORÇÃO.....	26
2.5.1 Influência do Tempo de Contato.....	26
2.5.2 Influência do pH da Solução.....	27
2.5.3 Influência da Variação de Concentração do Íon Metálico.....	27
2.5.4 Efeitos de Temperatura.....	28
2.6 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	28
2.7 TRATAMENTO DE RESÍDUOS.....	28
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
3.1 PREPARAÇÃO DAS FARINHAS DE FMAL E FMEL.....	31
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	31
3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	36
3.4 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	40
3.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	41
3.5.1 Isotermas de Tempo de Contato.....	41
3.5.2 Influência do pH da Solução.....	43
3.5.3 Influência da Concentração do Íon Metálico em Solução.....	45
3.6 MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS.....	48
3.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO.....	51

**4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....57**

**REFERÊNCIAS.....59**

## **CAPÍTULO 1**

## 1 INTRODUÇÃO

As cascas do maracujá amarelo, *Passiflora edulis Sims f. flavicarpa*, e da mexerica, *Citrus nobilis*, são resíduos nos domicílios e na agroindústria do país, os quais são descartados em grande quantidade na natureza. O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá, com produção de 478 mil toneladas, em área de 34 mil hectares cultivados <sup>1</sup> e quanto às variedades da tangerina (a mexerica é uma delas), estas atingiram 23,3 milhões de toneladas de produção em 2005. <sup>2</sup> Essa grande produção está dirigida para a agroindústria, com a produção de sucos, balas e geléias e também para o consumo domiciliar destas frutas. Estas atividades produzem grandes quantidades de cascas, que não apresentando utilidade prática, já que não são utilizadas em compostagens, são descartadas em grandes volumes para aterros e lixões como resíduo orgânico, diminuindo a vida útil dos mesmos e contribuindo com o impacto ambiental.

Atualmente, devido aos problemas de contaminação ambiental de águas de superfície com íons metálicos provenientes de efluentes não tratados ou tratados de forma não adequada, o uso de materiais adsorventes vem se disseminando como uma das boas práticas de tratamento de efluentes industriais. Entretanto, o preço destes produtos sintéticos têm sido proibitivo ou pouco atrativo para a maior parte dos responsáveis pelas indústrias de médio e pequeno porte. Uma das formas de tornar o processo de adsorção atrativo para as indústrias é o desenvolvimento de biossorventes baseados em resíduos da agricultura ou da indústria, que são setores produtivos de grandes volumes de subprodutos, com dificuldades de se adequar a uma destinação final com menor impacto ambiental.

Os resíduos da agricultura apresentam um potencial para a adsorção de vários poluentes. Os componentes básicos (além da celulose) destes resíduos são: lignina, lipídeos, proteínas, ácidos carboxílicos pequenos e seus ésteres, açúcares simples e hidrocarbonetos, e outras substâncias contendo uma variedade de grupos funcionais. Além do mais, estes materiais apresentam baixo custo e são encontrados em abundância, sendo viáveis para os processos de tratamento de efluentes. <sup>3</sup>

A palha de arroz, <sup>4-6</sup> o farelo de trigo, <sup>7</sup> os resíduos de azeitona, <sup>8</sup> os resíduos de côco <sup>9</sup> e cascas de amendoim <sup>10</sup> são alguns dos exemplos de biossorventes de baixo custo produzidos a partir dos resíduos da agricultura. Os resíduos da indústria siderúrgica (como a lama, o pó e as escórias), <sup>11-13</sup> da indústria de fertilizantes, <sup>14</sup> da indústria do couro <sup>15</sup> e da indústria de alumínio <sup>14</sup> também são alternativas de adsorventes de baixo custo.

Na literatura encontra-se apenas um trabalho científico envolvendo estudo dos processos de adsorção de íons metálicos em solução aquosa por casca do maracujá amarelo, <sup>16</sup> e da mexerica, nenhum trabalho foi encontrado na base de dados do “Web of Science” até o momento.

Diante das poucas informações, o presente trabalho se justifica pelo desenvolvimento de uma metodologia adequada para trabalhar com a farinha da casca do maracujá amarelo azedo e da mexerica como materiais biossorventes de metais pesados em solução aquosa, e também para compreender o processo de adsorção de íons metálicos por estes materiais naturais.

## 1.1 OBJETIVOS

Desenvolver uma metodologia para a preparação da farinha da casca do maracujá amarelo azedo, *Passiflora edulis Sims f. flavicarpa*, e da mexerica, *Citrus nobilis*, de forma a preservar as propriedades adsorptivas destes materiais.

- Estudar o processo de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em solução aquosa utilizando os materiais desenvolvidos.
- Verificar o grau de interferência do pH da solução, da concentração dos íons metálicos e do tempo de contato no processo de adsorção.
- Correlacionar os dados experimentais com os modelos matemáticos de Langmuir e de Freundlich.

## 1.2 BREVES INFORMAÇÕES SOBRE O MARACUJÁ

O maracujazeiro é definido pela botânica como uma planta trepadeira sub-lenhosa de grande vigor vegetativo.<sup>17</sup> O maracujá pertence à ordem Passiflorales, mas a variedade de maior interesse comercial é a *Passifloracea*, destacando-se o gênero *Passiflora*. Há espécies conhecidas de maracujá amarelo azedo, maracujá amarelo doce e maracujá roxo. O maracujá amarelo apresenta diversas características que o fazem sobressair sobre o maracujá roxo, sendo elas: maior tamanho do fruto e conseqüentemente maior peso, híbridos com maior rendimento de suco, maior teor de caroteno, maior acidez total, maior resistência às pragas e maior produtividade por hectare.

A casca do maracujá representa 53% da massa total da fruta.<sup>18</sup>

O clima exerce grande influência sobre o vigor e a longevidade das plantas cítricas, qualidade e quantidade de frutos. Os frutos produzidos nos climas mais frios, em geral, são mais ácidos e apresentam coloração da casca e do suco mais intensa, e nos climas mais quentes, geralmente os frutos são mais doces.<sup>17</sup> O maracujá é utilizado na agroindústria na produção de suco concentrado, doces, néctares, concentrados para refrigerantes, xaropes, sorvetes, balas e geléias.<sup>18</sup>

A composição química da polpa e da casca do maracujá é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição química da casca e da polpa do maracujá.

Parâmetros	Teores da casca do Maracujá / 100g	Teores da polpa do Maracujá / 100g
Umidade (g)	87,64	83
Cinzas (g)	0,57	0,8
Lipídeos (g)	0,01	2
Proteínas (g)	0,67	2
Fibras (g)	4,33	1,1
Carboidratos (g)	6,78	1,2
Calorias (kcal)	29,91	68
Cálcio (mg)	44,51	5
Ferro (mg)	0,89	0,6
Sódio (mg)	43,77	2
Magnésio (mg)	27,82	28
Zinco (mg)	0,32	0,6
Cobre (mg)	0,04	0,19
Potássio(mg)	178,40	338

**Fonte:** Gomdim, et al. Composição centesimal das cascas das frutas.<sup>19</sup>

### 1.3 BREVES INFORMAÇÕES SOBRE A MEXERICA

Várias são as espécies popularmente conhecidas como tangerinas, algumas delas são a Poncã (*Citrus reticulata Blanco*); a Montenegrina (*Citrus deliciosa Tenore*), e a Mexerica (*Citrus Nobilis*). Todas elas são pertencentes à família Rutaceae, originária da Ásia (China) e representam o segundo grupo de frutas cítricas de importância em área plantada.<sup>20</sup>

O uso mais difundido da mexerica é como fruta fresca de mesa, e também nas formas de suco, doce, compota, licor, sorvete, picolé, balas e coquetéis. Na região de Londrina - PR e Cornélio Procópio – PR as indústrias de geléias, compotas e balas utilizam muito o suco da mexerica ou a fruta “in natura” em seus produtos.

Assim como outras frutas cítricas, a mexerica é uma espécie de tangerina que contém quantidades apreciáveis de sais minerais, principalmente cálcio, potássio, sódio e fósforo. Também é rica em vitaminas A, C e do complexo B. Além disso, contém açúcares simples, que são facilmente assimilados pelo organismo.<sup>20</sup>

**Tabela 2** – Composição química da casca e da polpa da mexerica.

Parâmetro	Teores da casca de mexerica / 100 g	Teores da polpa de mexerica / 100 g
Umidade (g)	49,10	89
Cinzas (g)	1,75	0,6
Lipídeos (g)	0,64	0
Proteínas (g)	2,49	1
Fibras (g)	10,38	0,9
Carboidratos (g)	35,64	10
Calorias (kcal)	158,30	38
Cálcio (mg)	478,98	13
Ferro (mg)	4,77	0,1
Sódio (mg)	77,76	<0,4
Magnésio (mg)	159,59	8
Zinco (mg)	2,83	0,1
Cobre (mg)	0,58	0,03
Potássio(mg)	598,36	131

**Fonte:** Gomdim, et al. Composição centesimal das cascas das frutas.<sup>19</sup>

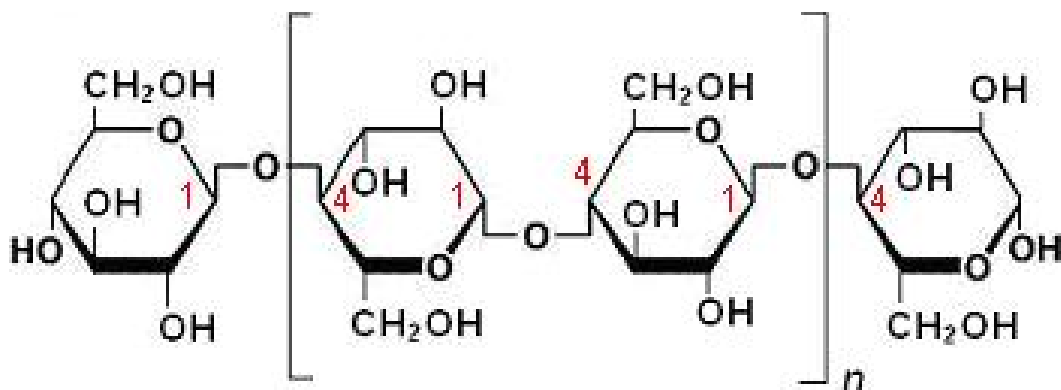
A mexerica apresenta aproximadamente 55% da massa total em polpa. Seu tempo de colheita é de abril a junho, mas ela pode ser encontrada o ano todo (em menores quantidades), uma vez que pode ter maturação precoce ou tardia.

20

#### 1.4 ESTRUTURAS QUÍMICAS PRESENTES NO MARACUJÁ E NA MEXERICA

Os resíduos da agricultura contêm algumas substâncias como celulose, pectinas, açúcares simples, lipídeos, ácidos carboxílicos pequenos e seus ésteres, proteínas, hidrocarbonetos e água.<sup>21</sup>

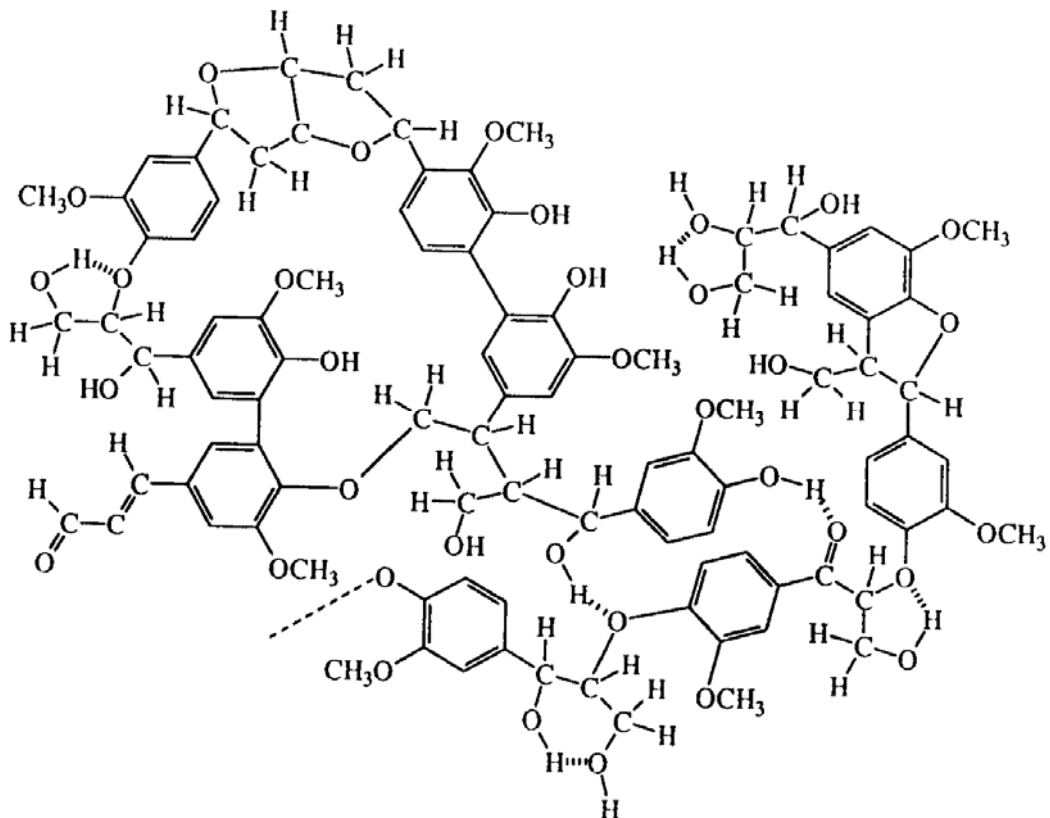
A celulose é o polissacarídeo mais abundante das plantas, responsável pela estrutura e pela parede celular. É um polímero constituído de monômeros de D-glicose em ligação  $\beta(1 \rightarrow 4)$  e sua fórmula molecular é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . É encontrada em combinação com as ligninas e as pectinas.<sup>22</sup> A Figura 1 mostra a representação da estrutura da celulose.



**Figura 1** – Representação da estrutura da celulose.<sup>23</sup>

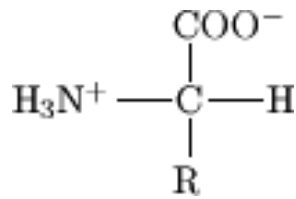
A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada nas plantas e associada à celulose na parede celular. Sua função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos (por ser

essencialmente fenólica, é considerada um fungicida) e mecânica aos tecidos vegetais. É um polímero de natureza aromática com alto peso molecular e também pode ser chamada de lenhina.<sup>22</sup> A Figura 2 mostra a estrutura da lignina.



**Figura 2** – Representação da estrutura da lignina.<sup>24</sup>

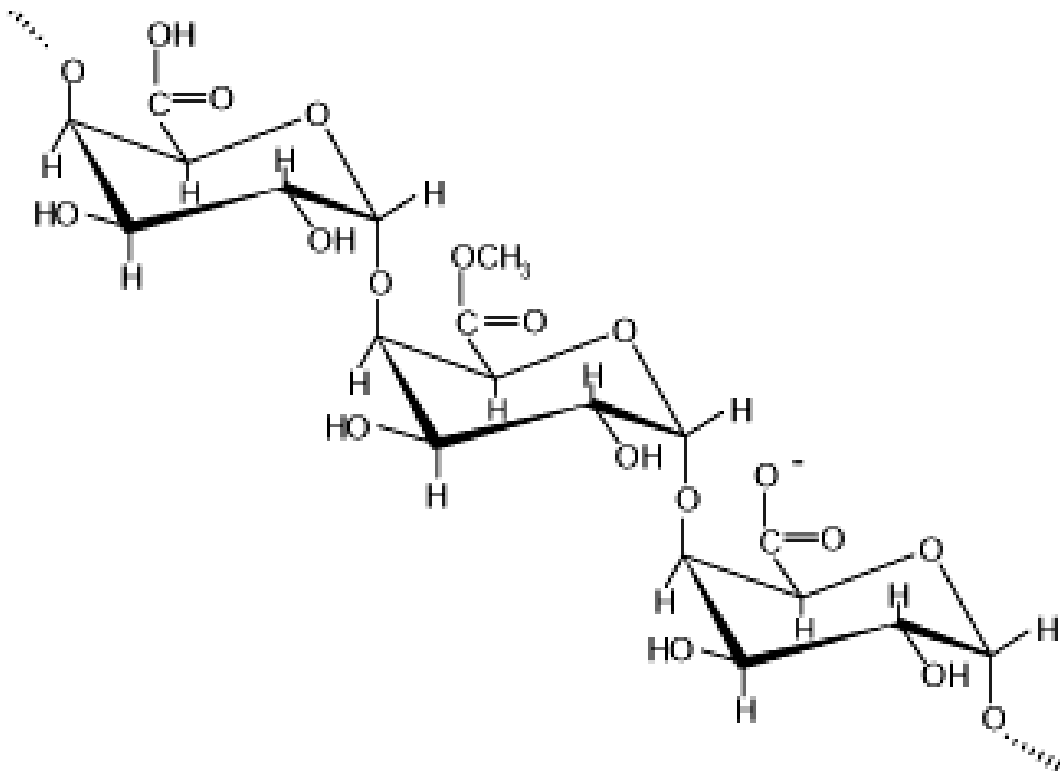
As proteínas são substâncias orgânicas de estrutura complexa e massa molecular elevada, sintetizadas pelos organismos vivos através da condensação de um grande número de aminoácidos, unidos por ligações peptídicas. São as moléculas orgânicas mais abundantes nas células, chegando a representar 50 % de seu peso seco. São fundamentais sob todos os aspectos de estrutura e função celulares.<sup>25</sup> A Figura 3 mostra a fórmula geral de um aminoácido.



**Figura 3** – Representação da estrutura de um aminoácido. <sup>26</sup>

O ácido pécico é um polímero do ácido galacturônico muito presente nas cascas de frutas cítricas, principalmente em frutas maduras. É insolúvel em água e apresenta aspecto gelatinoso. <sup>27</sup>

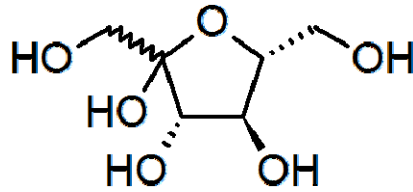
A Figura 4 mostra a estrutura do ácido pécico.



**Figura 4** – Representação da estrutura do ácido pécico. <sup>28</sup>

O açúcar mais encontrado nas frutas é a frutose. Esta substância é um monossacarídeo com carbonos dispostos em anel que é chamada cetohexose

por apresentar grupamento cetona e seis carbonos. <sup>22</sup> A Figura 5 mostra a fórmula da frutose.



**Figura 5**– Representação da estrutura da frutose. <sup>29</sup>

Encontra-se na literatura que a adsorção é atribuída aos grupos carboxilato e hidroxila, onde os íons sofrem troca catiônica e são retidos na superfície dos materiais adsorventes. <sup>16</sup>

## **CAPÍTULO 2**

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 REAGENTES E SOLVENTE

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau PA e a água foi de qualidade milliQ<sub>plus</sub>.

Os reagentes utilizados foram:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Uma solução foi preparada para cada metal em alta concentração (solução estoque) e conforme a necessidade esta solução estoque foi diluída nas diversas concentrações necessárias para a realização dos experimentos.

### 2.2 COLETA DAS CASCAS

As frutas foram adquiridas em supermercados na região de Londrina (PR) e Cornélio Procópio (PR) durante a safra das frutas no ano de 2008.

### 2.3 PREPARAÇÃO DAS FARINHAS DAS CASCAS DE MARACUJÁ E DE MEXERICA

As frutas foram lavadas e a casca foi separada da polpa. Então, as cascas foram lavadas novamente, picadas em pedaços de aproximadamente 3 cm e levadas para estufa de secagem com circulação de ar interna com temperatura ajustada entre 60 e 70 °C sobre folhas de papel alumínio perfurado até peso constante. A operação de secagem foi realizada em lotes de frutas sempre separando as cascas de maracujá das de mexerica. Em seguida, as cascas foram retiradas da estufa, e ao retornarem à temperatura ambiente, foram armazenadas em sacos plásticos bem fechados.<sup>3,19,30</sup>

Depois da secagem, as cascas foram imediatamente trituradas em moinho de facas e peneiradas. O tamanho das partículas utilizadas neste trabalho foi de 0,15 a 0,25 mm. O material assim obtido foi denominado de farinha natural de maracujá (FNMa) ou farinha natural de mexerica (FNMe), conforme o tipo de casca utilizada. Estes foram armazenados separadamente em sacos plásticos brancos fechados, ao abrigo de luz, calor e umidade contendo em média 50 a 100 g cada.

FNMa e FNMe foram pesados (cerca de 100g) e dispersos separadamente em 250 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e deixados em agitação ocasional por 10 minutos em temperatura ambiente. A dispersão foi filtrada e o material sólido foi lavado com água até a remoção do excesso de ácido. O material úmido foi seco em estufa na faixa entre 50 e 60 °C por 12 h e depois foi armazenado em diversos sacos plásticos brancos fechados com quantidade de 50 g cada e guardados ao abrigo de luz, umidade e calor. Os biomateriais assim obtidos foram denominados de: farinha de maracujá lavada com HCl (FMaL) e farinha de mexerica lavada com HCl (FMeL).

## 2.4 ANÁLISES

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr a 2 % (m/m) em um espectrofotômetro FT-IR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

As análises de determinação do teor dos íons metálicos em solução nos estudos de adsorção foram realizadas em um espectrofotômetro acoplado de plasma induzido ICAP 61 E-Thermo Jarrel Ash (ICP) utilizando o método Micropes, com amostras diluídas em água na exata faixa de leitura adequada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas pela deposição do material sobre uma fita de carbono condutora com dupla face (3M<sup>®</sup>) previamente fixada sobre um suporte de alumínio. A amostra foi recoberta com um filme condutor de ouro utilizando-se a técnica de deposição em

um metalizador Balzers, modelo SDC 050/BAL-TEC. O microscópio eletrônico utilizado foi um PHILIPS, modelo FEI – Quanta 200.

## 2.5 ADSORÇÃO

O método de batelada foi usado na obtenção das isotermas de tempo de contato, na influência da variação do pH da solução, nas isotermas de variação de concentração e nos parâmetros termodinâmicos de adsorção dos íons Cu, Cd e Pb em solução pelos biomateriais FMaL e FMeL.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os dados apresentados nos gráficos representam os valores das médias aritméticas. A variação dos valores em todos os casos não foi superior a 3,5 %.

Para o experimento, o biomaterial foi disperso na solução do sal do metal em frascos fechados. Estes foram colocados em uma mesa agitadora orbital em ambiente termostatizado a 25 °C e o sistema foi agitado por um tempo determinado. Uma alíquota da fase líquida foi retirada para análise no ICP e a massa em mg do íon metálico fixo por grama de adsorvente,  $N_f$ , para cada ponto foi determinado pela aplicação da equação:

$$N_f = (N_i - N_s) / m, \quad (1)$$

na qual,  $N_i$  e  $N_s$  são a massa em mg do íon metálico inicialmente adicionado e do sobrenadante no estado de equilíbrio com a fase sólida, respectivamente, e  $m$  é a massa (em gramas) do biossorvente.<sup>30</sup>

### 2.5.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

Para a determinação do tempo de contato necessário para que os materiais atinjam o máximo de adsorção do íon metálico, 100 mg de FMaL e FMeL

foram dispersos separadamente em 250 mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  do íon metálico e o tempo de contato da solução com o adsorvente foi de 1 a 180 minutos, a 25 °C.

### 2.5.2 INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO

Com o intuito de determinar o pH da solução de íon metálico onde a adsorção é máxima, 100 mg de FMaL e FMeL foram dispersos em 250 mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  do íon metálico, a 25 °C. O pH das soluções utilizadas variou de 1,0 a 6,0 e foi ajustado com HCl ou NaOH. O tempo de contato utilizado no experimento foi de 2 horas. As alíquotas foram retiradas de cada experimento, diluídas adequadamente e lidas no aparelho de ICP para a determinação dos teores de metal em solução.

### 2.5.3 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON METÁLICO

As isotermas de concentração foram feitas mantendo o pH da solução ajustado a 5,0. A concentração do íon metálico nas soluções utilizadas variou de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo-se fixo o volume da solução em 250 mL e a massa dos biossorventes em 100 mg, a 25 °C. O tempo de contato utilizado no experimento foi de 2 horas. Alíquotas de volumes adequados foram retiradas de cada experimento e diluídas na faixa de leitura do metal no aparelho de ICP para a determinação dos teores de metal em solução.

#### 2.5.4 EFEITOS DA TEMPERATURA

Para avaliar os efeitos de temperatura, 100 mg de FMaL e de FMeL foram dispersos em 250 mL de solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cada íon metálico e as misturas foram colocadas em banho termostático por um período de 2 h. Foram feitos experimentos em temperaturas de 15 a 45 °C. Após isso, as alíquotas foram diluídas na faixa de leitura para cada metal e lidas no aparelho de ICP.

#### 2.6 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado pelo método descrito por Moreno-Castilla et al,<sup>31</sup> Leyva-Ramos et al<sup>32</sup> e Dandan Lu et al.<sup>33</sup> O procedimento utilizado na determinação do PCZ de FMaL e FMeL foi o seguinte: 100 mL de água destilada foi aquecida em erlemeyer tampado com algodão por 20 minutos após a ebulição para eliminar o CO<sub>2</sub> nela dissolvido, em seguida o frasco foi tampado para evitar nova dissolução de gás carbônico. 30mL da água livre de CO<sub>2</sub> foram transferidos para outros dois erlenmeyers, cada um contendo 0,4g do bioissorvente. Estes foram tampados e postos em agitação constante por 48 horas em temperatura ambiente. Em seguida, o pH do filtrado foi medido e este valor é o ponto de carga zero.

#### 2.7 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Os resíduos das soluções contendo metais foram evaporados lentamente a 80 °C, sendo assim reduzidos a 1 % do volume inicial. O concentrado teve seu pH ajustado a 10 com NaOH sólido e foi deixado em repouso durante 72 horas. Em seguida o resíduo foi filtrado, a fase sólida foi seca ao ar, identificada e enviada para o setor de descarte do departamento de química da UEL, e a fase

líquida foi neutralizada na faixa de pH entre 6,5 e 7,5 com ácido clorídrico e descartada em pia, com alta diluição. Antes do descarte, uma análise da fase líquida por ICP foi realizada e demonstrou que os teores dos metais em solução estavam abaixo do limite de detecção do equipamento.

## **CAPÍTULO 3**

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

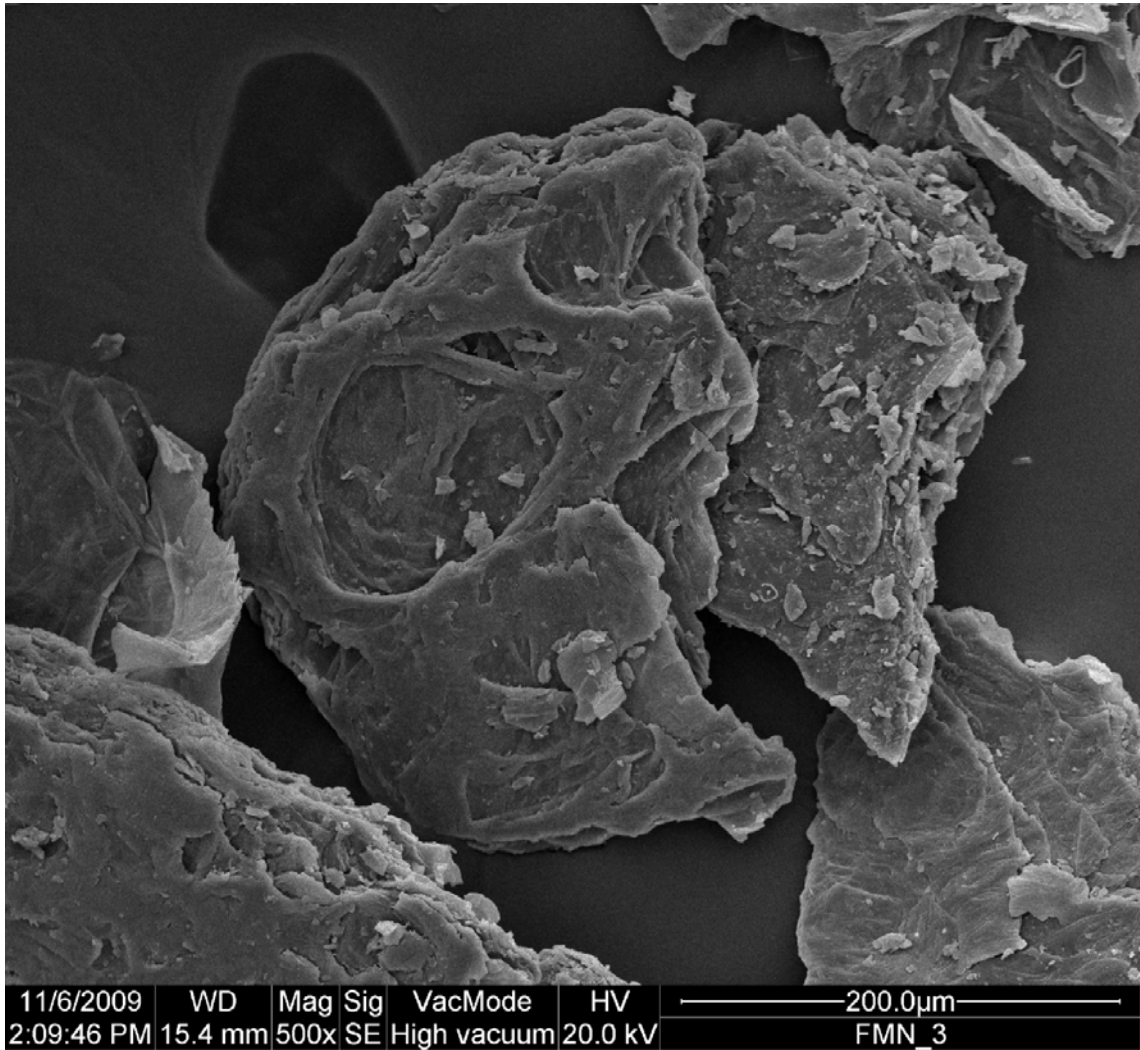
#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS FARINHAS DE FMAL E FMEL

Durante os testes preliminares de preparação das farinhas das cascas de maracujá e de mexerica verificamos que estes materiais são muito susceptíveis com relação ao tempo de secagem e a temperatura utilizadas. Muitas tentativas foram realizadas para se determinar o tempo de secagem e a temperatura a ser utilizada de forma a manter o material com boas características adsorventes. Em muitas vezes, o material foi perdido devido provavelmente ao fato da carbonização das substâncias orgânicas presentes nas cascas. Em altas temperaturas, o material sofre um escurecimento intenso e perde suas características adsorventes. O método de preparação das farinhas das cascas deve ser feito de forma altamente reproduzível para a obtenção de um material com alto desempenho e que seja durável. Os biomateriais podem sofrer ataques por fungos e bactérias se permanecerem muito tempo em estufa e em temperaturas baixas e o mesmo ocorre se eles não forem desidratados o suficiente. Por este motivo, várias tentativas foram feitas a fim de encontrar o tempo e a temperatura ideal para a secagem dos mesmos.

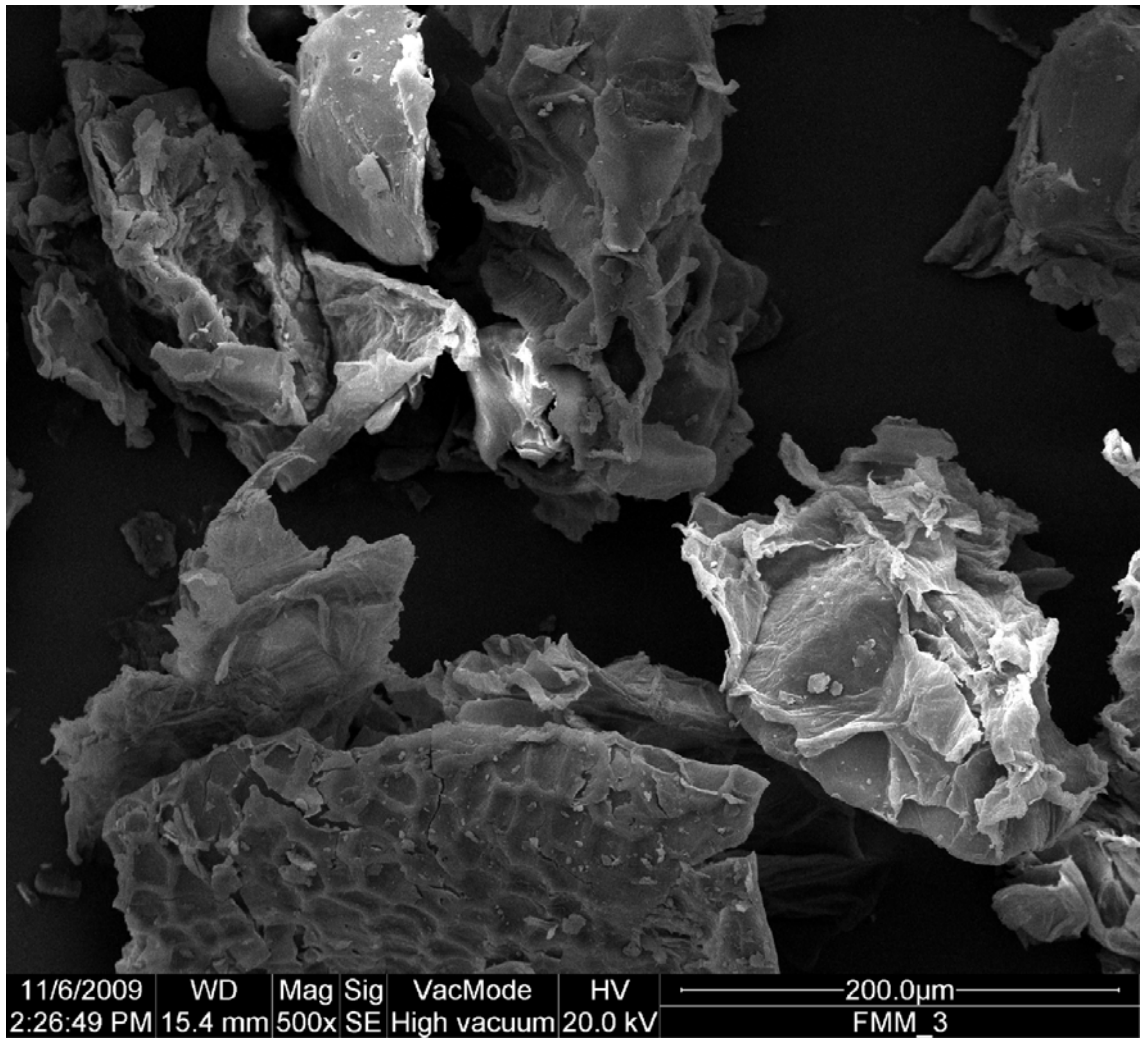
Os biossorventes quando armazenados em sacos plásticos brancos hermeticamente fechados, ao abrigo de luz e calor e com baixo teor de umidade apresentaram durabilidade em torno de dois anos.

#### 3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

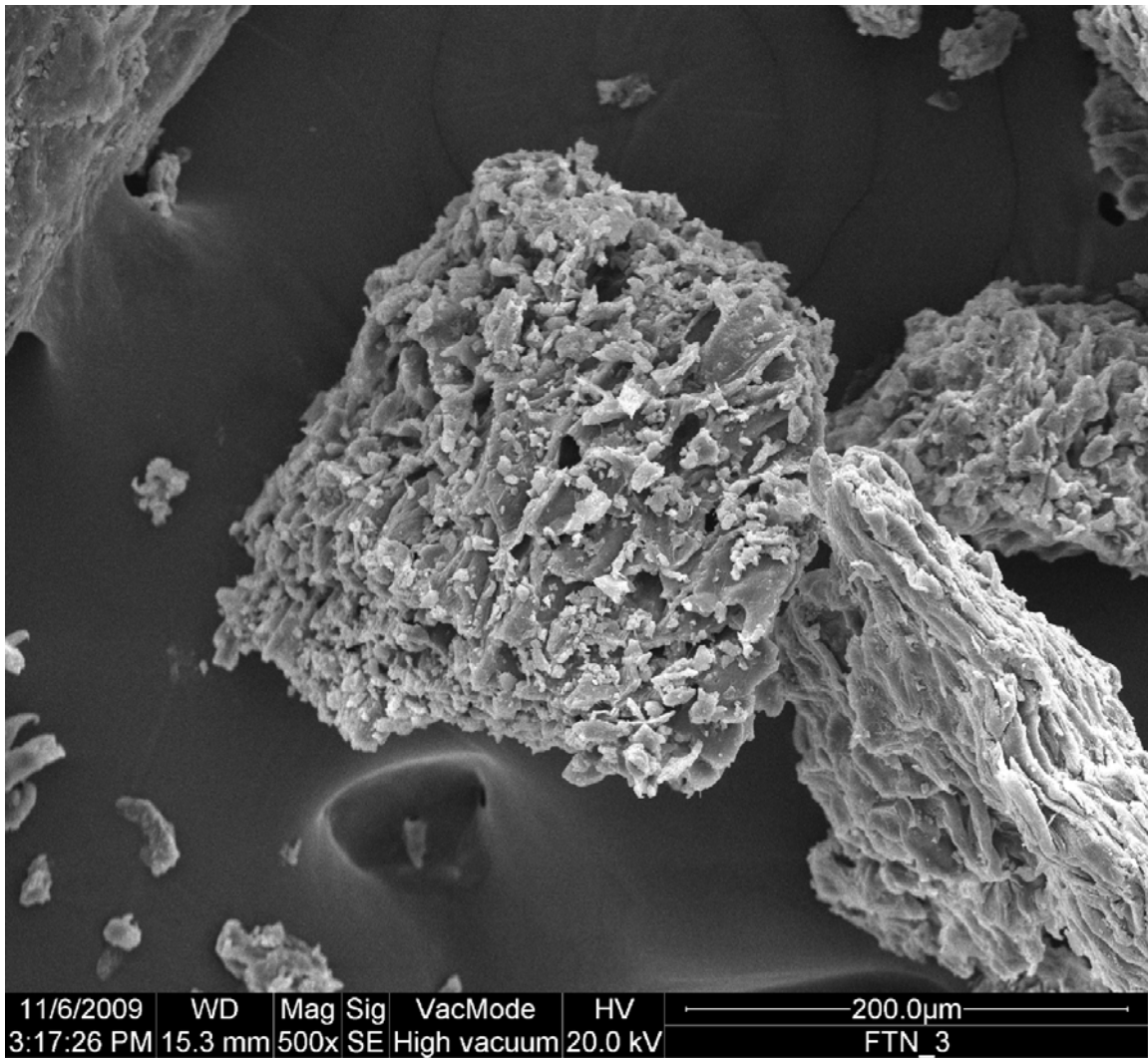
As Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram a imagem da partícula de FNMa e de FMaL, e FNMe e de FMEL, respectivamente.



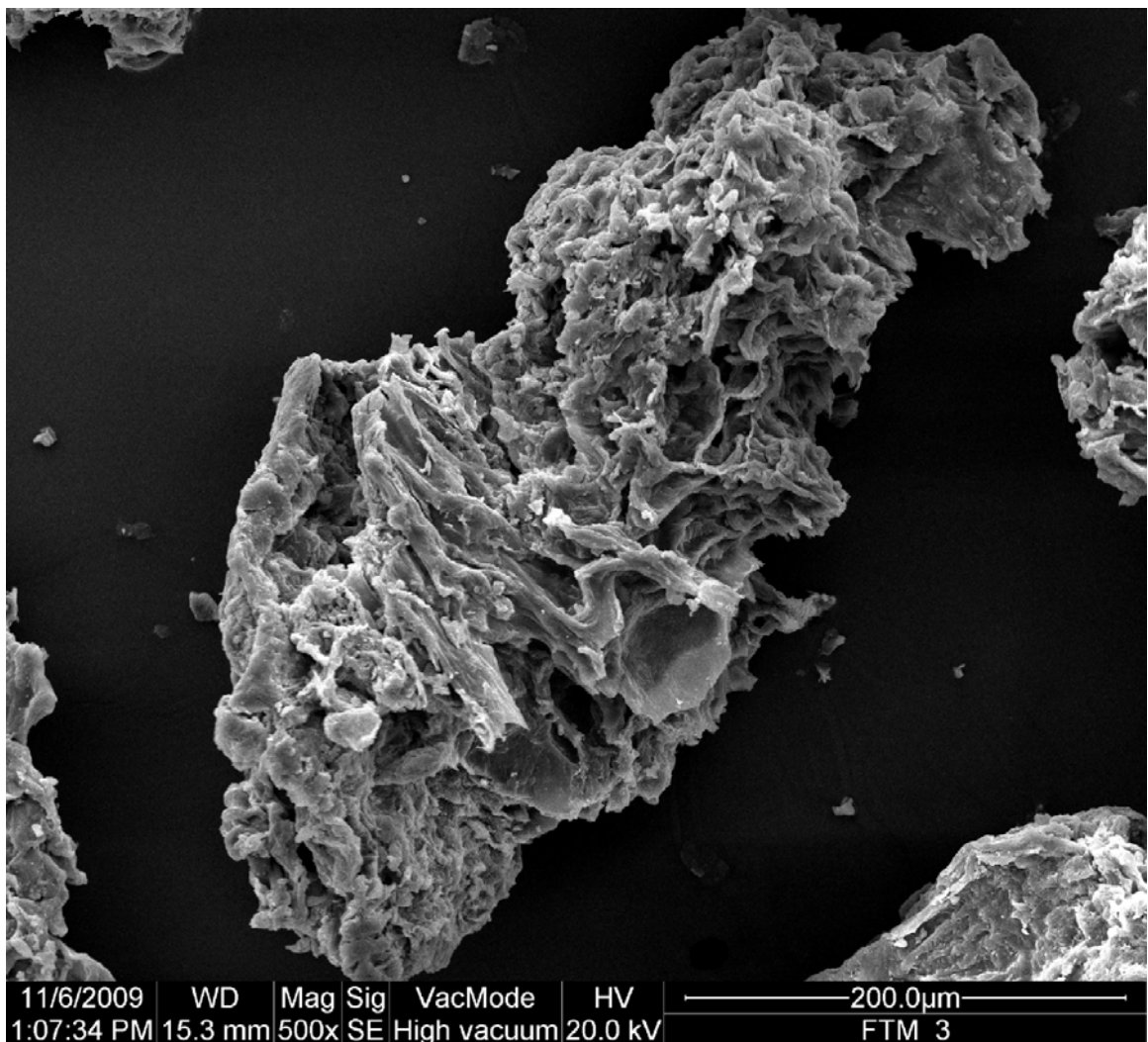
**Figura 6** – Imagem de MEV da partícula de FNMa.



**Figura 7** – Imagem de MEV da partícula de FMaL.



**Figura 8** – Imagem de MEV da partícula de FNMe.



**Figura 9** – Imagem de MEV da partícula de FMeL.

Pode-se observar que a imagem da Figura 6 mostra uma partícula com poucas cavidades constituída de várias camadas superpostas. Na imagem da Figura 7, a partícula apresenta-se com mais cavidades semelhante a uma “esponja”. A solução de HCl dissolveu parte do material, esfoliando as camadas sobrepostas e aumentando o tamanho das cavidades do material. Esta idéia pode ser corroborada com a perda de 45 % na massa do material após a lavagem da farinha com a solução ácida. Acredita-se que o material das cascas seja formado por diversas camadas unidas por ligações de hidrogênio e por interações iônicas dos grupos funcionais com os íons metálicos presentes nas mesmas. Por ocasião do tratamento das partículas com solução de HCl, este é capaz de retirar para a solução aquosa uma parte considerável de íons presentes nos biomateriais e também quebrar uma

parte da interação entre as camadas unidas por ligações de hidrogênio, proporcionando aparecimento de grandes cavidades. A retirada dos íons metálicos das cascas e a entrada de prótons em seu lugar pode promover uma repulsão forte entre as camadas, formando as cavidades no material. Este comportamento observado na casca de maracujá foi também observado na casca da mexerica, como pode ser visto nas Figuras 8 e 9. A perda de massa, com a lavagem com solução ácida, das partículas da farinha de mexerica foi de 50%, em massa. Como a perda de massa no caso da mexerica foi um pouco maior é possível visualizar mais facilmente o aparecimento das cavidades na partícula lavada com solução ácida.

A solução de HCl promove solubilização dos íons metálicos, mas há também perda de lignina, açúcares, aminoácidos, e outros compostos orgânicos pequenos. Isto pode ser evidenciado com a coloração marrom liberada durante a lavagem do material.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

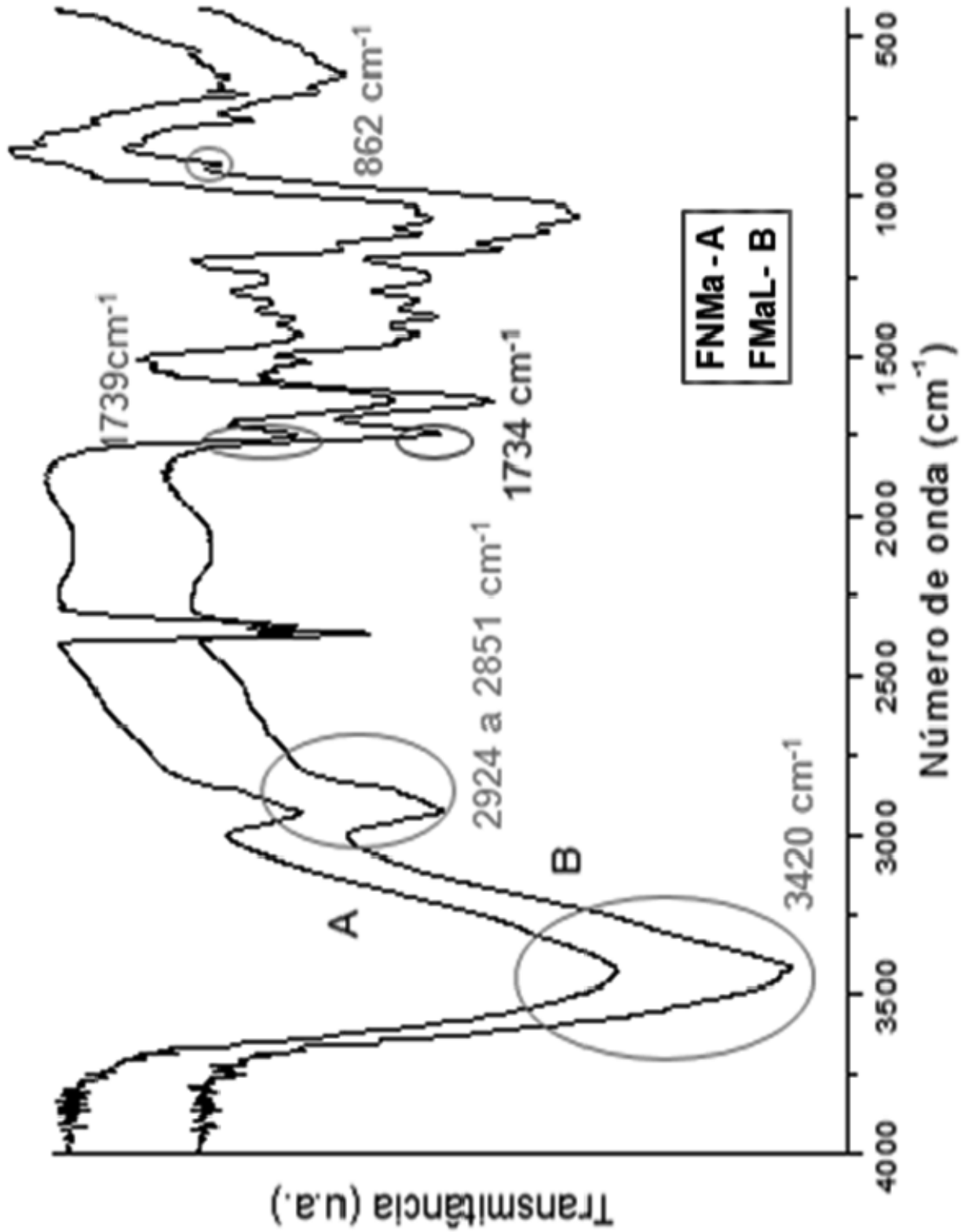
A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para se verificar quais são os grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes. A Figura 10 mostra o espectro na região do infravermelho da farinha da casca do maracujá natural (A) e após lavagem com solução de HCl (B). O grande número de bandas no espectro sugere uma natureza complexa do biossorvente. A banda com máximo na região de  $3420\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento vibracional axial dos grupos -OH característicos da celulose.<sup>34</sup> As bandas na região de  $2924$  a  $2851\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos -CH-OH, -CH- e -CH<sub>2</sub>- característicos da estrutura da celulose e do ácido pécico presentes no biossorvente.<sup>33</sup> A banda em  $1739\text{ cm}^{-1}$  na farinha da casca de maracujá natural (A) pode ser atribuída a vibrações de deformação axial do grupo -C=O em sais de ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos e ésteres presentes na casca do maracujá (ácido pécico ou cítrico).<sup>33</sup>

A banda em  $1739\text{ cm}^{-1}$  sofre pequeno deslocamento para  $1734\text{ cm}^{-1}$  após a lavagem da farinha com solução de HCl (B), isto pode ser devido a retirada

de parte dos íons metálicos, transformando a natureza do grupo carboxílico de sal para ácido e em seguida favorecendo a formação de dímeros, a banda de  $862\text{ cm}^{-1}$  (B) parece reforçar esta idéia. Entretanto, esta variação é muito pequena principalmente quando se pensa na resolução da faixa espectral ( $4\text{ cm}^{-1}$ ). Devido a matriz complexa do material as demais bandas não apresentam variação significativa nos espectros da farinha de maracujá antes e depois da lavagem com solução de HCl.

A Figura 11 mostra o espectro na região do infravermelho da farinha da casca da mexerica natural (A) e após lavagem com solução de HCl (B). A banda com máximo na região de  $3411\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento vibracional axial dos grupos -OH característicos da celulose.<sup>34</sup>

As bandas na região de  $2932$  a  $2851\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos -CH-OH, -CH- e -CH<sub>2</sub>- característicos da estrutura da celulose e do ácido pécico presentes no biossorvente.<sup>33</sup> A banda em  $1745\text{ cm}^{-1}$  na farinha da casca de mexerica natural (A) pode ser atribuída a vibrações de deformação axial do grupo -C=O em sais de ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos e ésteres presentes na casca da mexerica (ácido pécico ou cítrico).<sup>35</sup> A banda em  $1745\text{ cm}^{-1}$  sofre pequeno deslocamento para  $1738\text{ cm}^{-1}$  após a lavagem da farinha com solução de HCl (B), isto pode ser devido a retirada de parte dos íons metálicos, transformando a



**Figura 10** – Espectros na região do infravermelho da farinha da casca do maracujá natural (A) e após lavagem com solução de HCl (B).

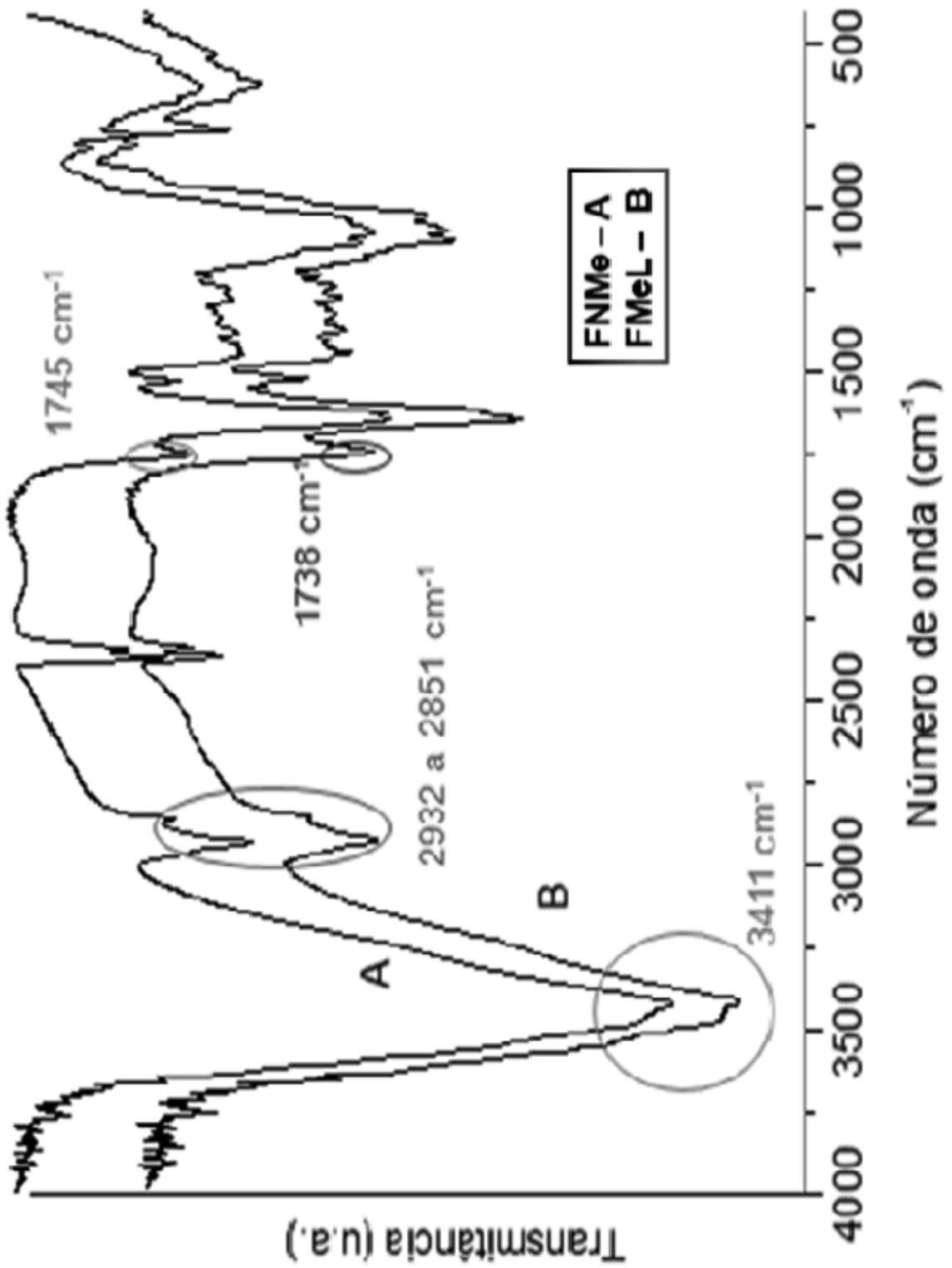


Figura 11 – Espectros na região do infravermelho da farinha da casca da mexerica natural (A) e após lavagem com solução de HCl (B).

natureza do grupo carboxílico de sal para ácido. Devido a matriz complexa do material as demais bandas não apresentam variação significativa nos espectros da farinha de mexerica antes e depois da lavagem com solução de HCl.

Sabe-se que vários são os grupos funcionais presentes nas cascas do maracujá e da mexerica que conseguem interagir com íons metálicos, e dentre eles as pectinas (biopolímeros presentes em frutas cítricas) têm sido muito estudadas e revelam alta eficiência na adsorção de resíduos metálicos em solução aquosa.<sup>36</sup>

### 3.4 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero também pode ser usado para explicar o efeito do pH da solução na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos biomateriais. Quando o pH da solução é igual ao PCZ, a somatória das cargas de superfície do adsorvente é nula e a força de atração eletrostática entre os cátions e a superfície do adsorvente é bastante diminuída. Quando o pH e o PCZ são diferentes, o equilíbrio é modificado. Em  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , a carga da superfície do adsorvente é negativa, aumentando a atração eletrostática pelos cátions em solução.<sup>32</sup> Em  $\text{pH} < \text{PCZ}$ , a carga da superfície adsorvente é positiva, havendo repulsão eletrostática entre os cátions em solução e a superfície do adsorvente. Sendo assim, espera-se uma maior adsorção quando o pH da solução é superior ao ponto de carga zero do adsorvente, já que este apresentará carga negativa em sua superfície, aumentando a atração eletrostática pelos cátions em solução.

O PCZ encontrado para FMaL foi 4,68 e para FMeL foi 4,87. Desta forma em valores de pH superiores a estes espera-se que os valores de adsorção dos íons metálicos pelos biomateriais sejam superiores. Devemos ressaltar que no presente caso temos um valor de PCZ que é média dos valores dos diversos grupos funcionais presentes no material.

### 3.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados estudos preliminares de adsorção com FNMa e FNMe, porém os resultados não foram satisfatórios. Sendo assim, os biomateriais utilizados em todos os experimentos foram FMaL e FMeL.

#### 3.5.1 Isotermas de Tempo de Contato

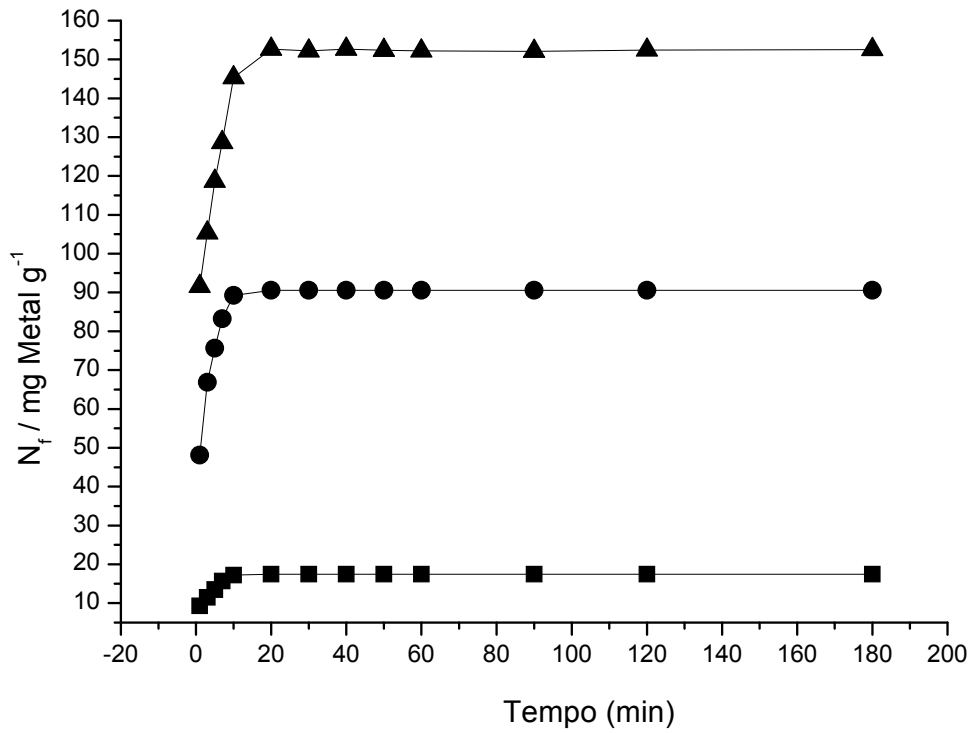
A Figura 12 mostra as isotermas de tempo de contato do biossorvente FMaL com soluções aquosas de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . O tempo final utilizado no experimento foi de três horas para todas as isotermas de tempo de contato. O comportamento das isotermas de tempo de contato mostra que após vinte minutos o equilíbrio dos sistemas foi alcançado. Isto sugere que os sítios ativos de adsorção estão facilmente disponibilizados na partícula para interagirem com o íon metálico em solução. A ordem de adsorção (em massa) dos íons metálicos em solução com o material FMaL é a seguinte:  $\text{Cu} < \text{Cd} < \text{Pb}$ .

A Figura 13 mostra as isotermas de tempo de contato do biossorvente FMeL com soluções aquosas de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

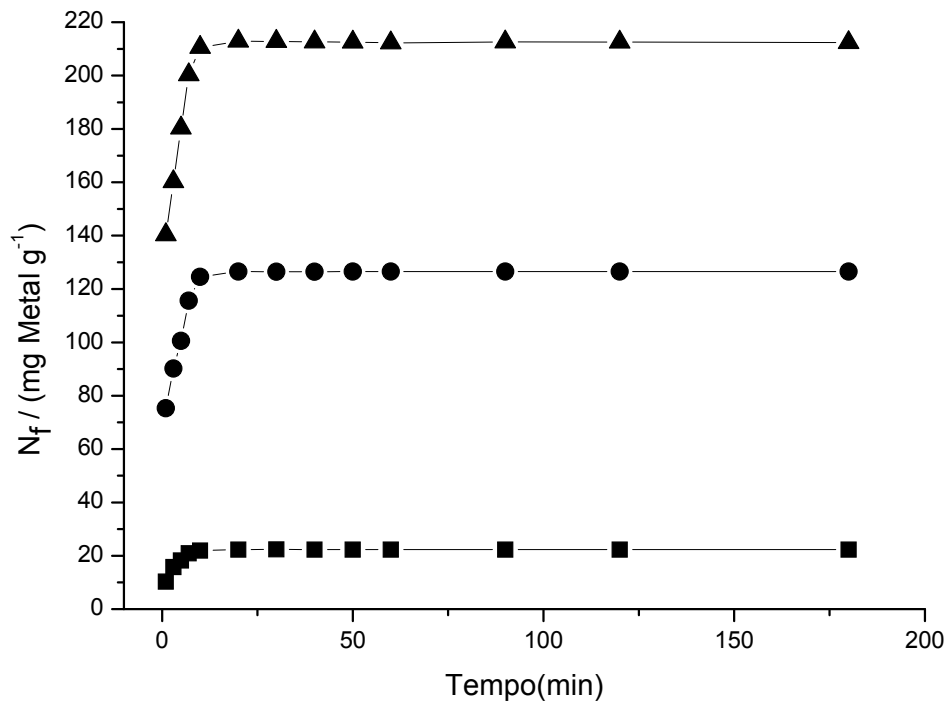
O tempo final utilizado no experimento foi de três horas para todas as isotermas de tempo de contato. O comportamento mostra que após 20 minutos o equilíbrio dos sistemas foi alcançado. Isto sugere que os sítios ativos de adsorção estão facilmente disponibilizados na partícula para interagirem com o íon metálico em solução. A ordem de adsorção (em massa) dos íons metálicos pela FMeL é a seguinte:  $\text{Cu} < \text{Cd} < \text{Pb}$ .

Os valores de adsorção são maiores na mexerica do que no maracujá, isto pode ser explicado em termos da composição da casca destas frutas que no caso do maracujá apresenta 296 mg como somatória dos teores de cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco, cobre e potássio e no caso da mexerica apresenta

1323 mg como somatória dos teores dos mesmos íons, sugerindo que a mexerica possui mais sítios ativos do que o maracujá.<sup>19</sup>



**Figura 12** – Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons  $Cu^{2+}$  (■),  $Cd^{2+}$  (●) e  $Pb^{2+}$  (▲) na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com o biossorbente FMaL.

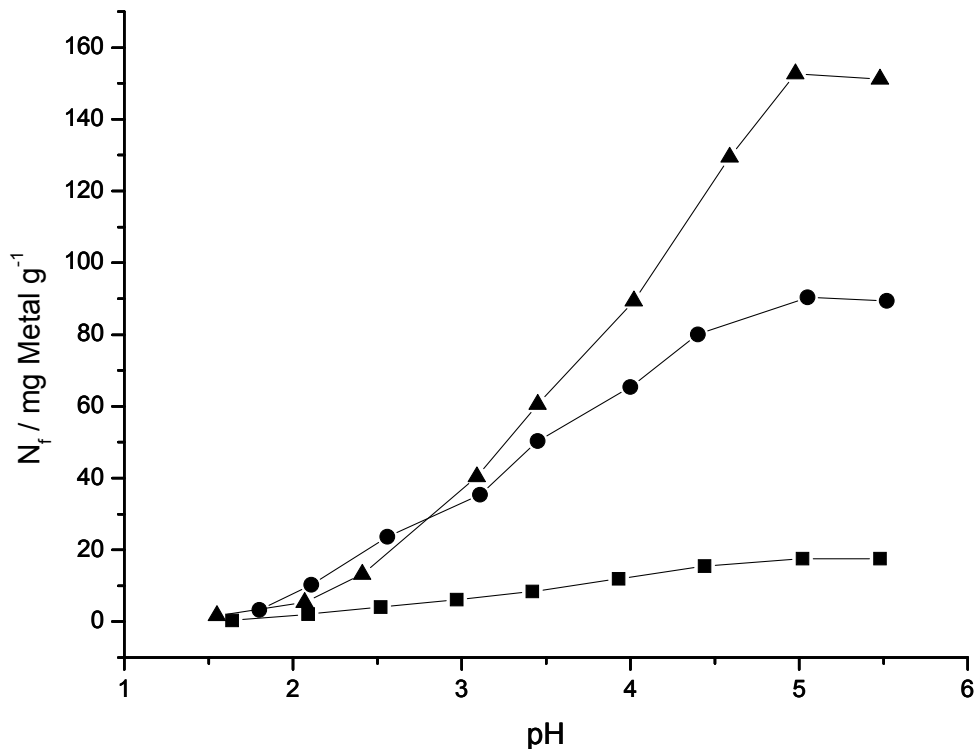


**Figura 13** – Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com o biossorvente FMeL.

Testes de adsorção preliminares realizados com os biossorbentes sem a lavagem com solução aquosa ácida mostraram valores de adsorção para os metais em estudo muito pequenos (em média 10% dos valores obtidos após lavagem ácida). Uma possível explicação para este fato está na composição química das cascas, a qual sugere que os sítios de adsorção nos materiais estão naturalmente bloqueados com metais adsorvidos pela planta.

### 3.5.2 INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO

As Figuras 14 e 15 mostram a influência da variação do pH da solução dos íons metálicos no processo de adsorção pelos materiais FMaL e FMeL respectivamente.

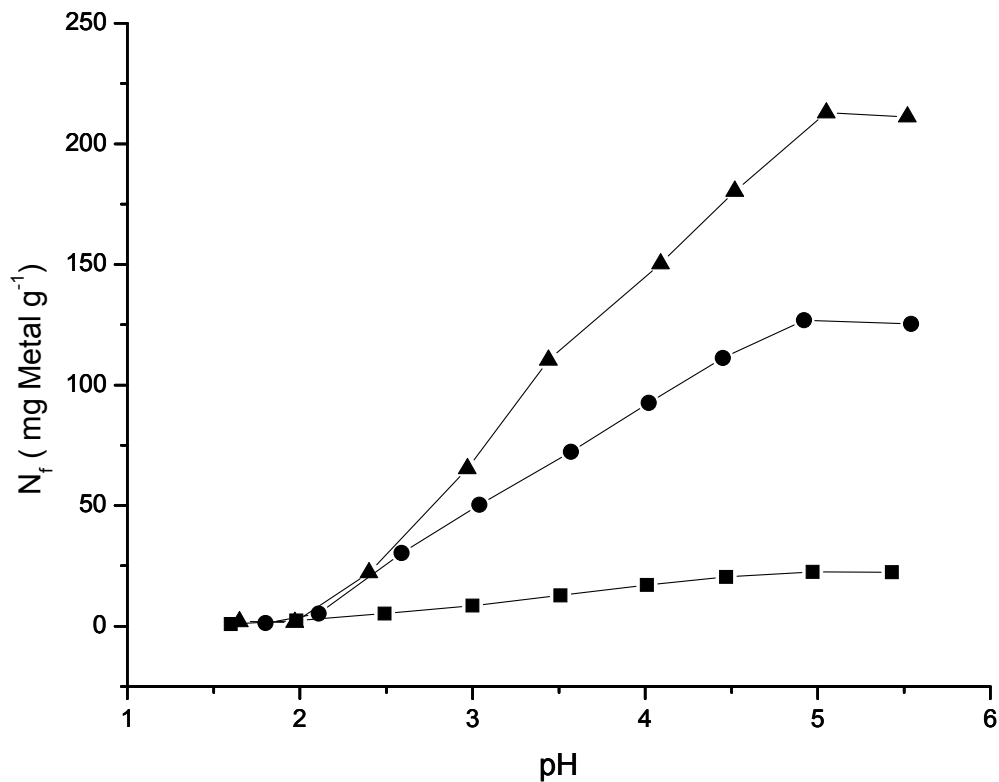


**Figura 14** – Comportamento da adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com a variação do pH da solução usando o biossorvente FMaL com um tempo de contato de duas horas.

Pela natureza dos grupos orgânicos presentes nas cascas do maracujá e da mexerica o processo de adsorção deve ocorrer por um processo de troca-iônica entre as espécies em solução e o hidrogênio presentes nos grupos  $\text{COOH}$  do ácido pécico e dos ácidos orgânicos pequenos e das proteínas, como também pelos grupos  $\text{OH}$  fenólicos da lignina.

A influência da variação do pH da solução dos íons metálicos no processo de adsorção pelos materiais FMaL e FMeL é muito semelhante para todos os íons estudados. Observa-se um máximo de adsorção ao redor do pH 5,0 em todos os casos. O valor da adsorção decresce rapidamente com a diminuição do valor do pH, sugerindo um processo de competição entre o próton da solução e o íon metálico. Um fato importante a ser considerado neste ponto é que os sítios ativos de sorção dos biossorventes são formados por ácidos orgânicos, os quais apresentam  $\text{pK}_a$  no intervalo de 3,5 a 5,0.<sup>35</sup> Com valores de pH superiores a 5,5, os

íons metálicos sofrem hidrólise e formam espécies solúveis do tipo  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  e  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  até espécies insolúveis no sistema. Isso diminui a capacidade de adsorção do bioissorvente pelas espécies metálicas em solução devido a diminuição da densidade de carga das espécies metálicas em solução.<sup>30</sup>

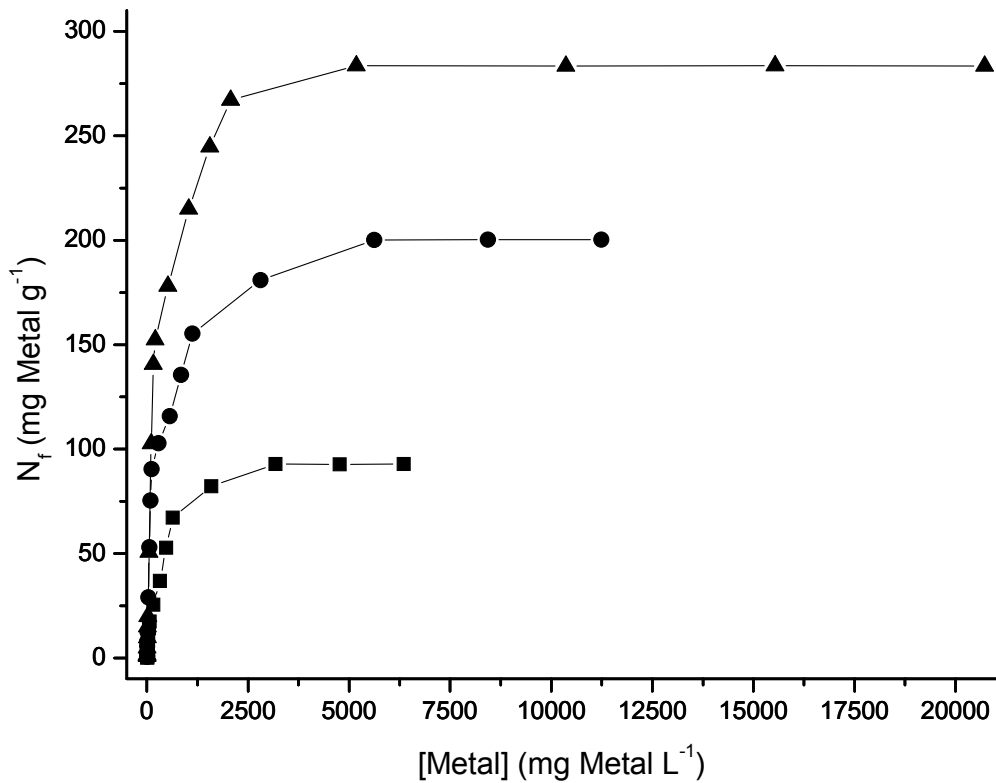


**Figura 15** – Comportamento da adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com a variação do pH da solução usando o bioissorvente FMeL com um tempo de contato de duas horas.

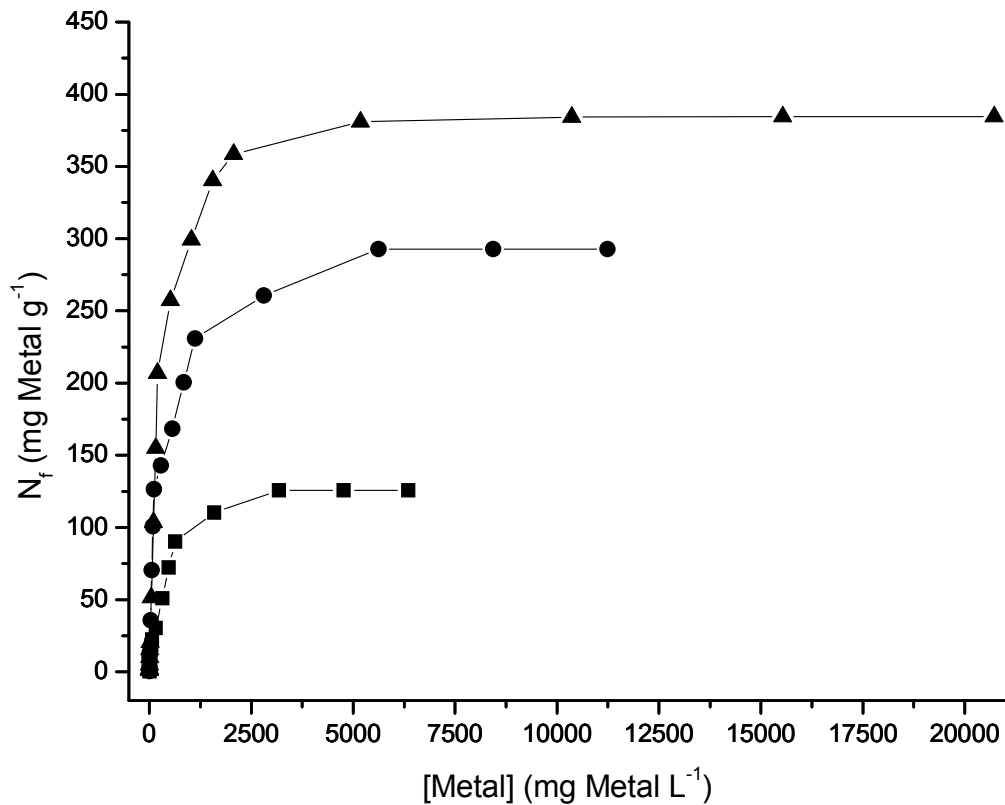
### 3.5.3 Influência da Variação da Concentração do Íon Metálico em Solução

As isotermas de concentração para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando os materiais FMaL e FMeL são mostradas nas Figuras 16 e 17, respectivamente. As concentrações das soluções de íons metálicos variaram de 5,0

$\times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  com pH ajustado em 5,0 e com um tempo de contato de duas horas para os dois tipos de biossorventes.



**Figura 16** – Isotermas de concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com o material biossorvente FMaL.



**Figura 17** – Isotermas de concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com o material biossorvente FMeL.

As Figuras 16 e 17 demonstram que o metal mais adsorvido em termos mássicos foi o chumbo, seguido do cádmio e do cobre. Esse comportamento ocorreu tanto com FMaL como com FMeL. Isso pode ser explicado pela diferença de afinidade dos íons metálicos pela superfície do adsorvente. Como a matriz adsorvente é de natureza muito complexa e vários são os grupos funcionais envolvidos no processo de adsorção, não há como definir com exatidão o que ocorre com todos os grupos em separado. O que pode-se obter é uma média dos processos.

### 3.6 MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS

Existem vários modelos matemáticos publicados na literatura para determinar a correlação entre os dados experimentais e os modelos de isotermas, dentre os quais, os que mais se aplicam aos fenômenos de adsorção do tipo líquido-sólido são os modelos de Langmuir e o de Freundlich.

No modelo matemático de adsorção proposto por Langmuir a superfície de adsorção é homogênea, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos sem interação entre as moléculas do soluto, e torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície. O modelo de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições no qual, o mecanismo foi desenvolvido.<sup>37,38</sup>

A isoterma de Langmuir é representada pela expressão:

$$C_e / Q_e = 1 / Q_m b + C_e / Q_m, \quad (2)$$

na qual  $C_e$  é a concentração do metal no equilíbrio,  $Q_e$  ( $N_f$ ) é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio,  $Q_m$  e  $b$  são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a constante de afinidade de Langmuir, respectivamente.<sup>39</sup>

A forma linear da isoterma de Langmuir é obtida pelo gráfico  $C_e/Q_e$  versus  $C_e$  de onde pode-se avaliar o intercepto e a inclinação da reta.

Uma característica importante da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), relacionada à energia de ligação soluto-superfície do adsorvente,<sup>40</sup> a qual é definida como:

$$R_L = 1/(1 + b C_o) \quad (3)$$

na qual  $C_o$  é a concentração inicial do metal mais alta e  $b$  é a constante de afinidade de Langmuir. Para valores de  $R_L$  entre 0 e 1 temos uma

adsorção favorável, quando temos valores do tipo  $R_L = 0$ ,  $R_L = 1$  ou  $R_L > 1$  isto descreve uma adsorção irreversível, linear e desfavorável, <sup>40</sup> respectivamente.

Os parâmetros obtidos pelo tratamento dos dados experimentais das isotermas de concentração para os íons metálicos estudados com os materiais biossorventes FMeL e FMaL pelo modelo de Langmuir estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Parâmetros do modelo matemático de Langmuir.

FMeL			
Parâmetros	Cu	Cd	Pb
Qm (mg g <sup>-1</sup> )	131,52	322,58	398,41
b (L mg <sup>-1</sup> )	0,0019	0,0038	0,0297
R <sub>L</sub>	0,0765	0,0023	0,0016
R <sup>2</sup>	0,9999	0,9997	0,9993
Qm (mmol g <sup>-1</sup> )	1,53	1,82	1,38

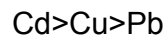
  

FMaL			
Parâmetros	Cu	Cd	Pb
Qm (mg g <sup>-1</sup> )	97,37	204,92	286,53
b (L mg <sup>-1</sup> )	0,0038	0,0047	0,0058
R <sub>L</sub>	0,0398	0,0186	0,0082
R <sup>2</sup>	0,9996	0,9999	0,9998
Qm (mmol g <sup>-1</sup> )	2,07	2,87	1,93

Pela observação dos dados apresentados na Tabela 3, verificamos que o modelo de Langmuir se mostra capaz de descrever o comportamento do processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelos materiais biossorventes adequadamente. O modelo mostra que a ordem de afinidade dos íons em solução aquosa em pH ajustado a 5,0 com relação aos materiais biossorventes é a mesma, e a seguinte, em termos mássicos: Pb>Cd>Cu, porém em termos de mmol g<sup>-1</sup>, a ordem é Cd>Cu>Pb. Estes dados sugerem que o processo de adsorção

está relacionado com o raio iônico hidratado. Os raios iônicos hidratados do  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  são 4,26, 4,19, e 4,01 (em angstrom), respectivamente. <sup>41</sup> Comparando-se a ordem de adsorção em  $\text{mmol g}^{-1}$  com a ordem dos raios iônicos hidratados verifica-se que é a mesma, sugerindo que o tamanho do raio iônico hidratado é determinante no processo de adsorção em estudo.

De acordo com esses dados, conclui-se que em termos de  $\text{mmol g}^{-1}$  o metal chumbo é o menos adsorvido, seguido do cobre, e o cádmio é o elemento mais adsorvido. A ordem de adsorção (em  $\text{mmol g}^{-1}$ ) torna-se então:



Com o objetivo de comparar a capacidade de adsorção dos materiais biossorventes deste estudo com outros encontrados na literatura, a Tabela 4 foi construída.

**Tabela 4** – Biossorventes e sua capacidade máxima de adsorção.

Materiais	Adsorção em $\text{mg g}^{-1}$			Referências
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	
resíduos de celulose	4,98	5,82	—	42
plantas aquáticas	10,37	—	46,69	43
casca de maracujá	—	—	151,6	16
palha de arroz	29	—	108	44
caule de girassol	29,3	42,18	—	45
casca de poncã	83,24	—	—	21
casca de pinus	$6,4 \times 10^{-3}$ $- 15,6 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$ $- 16,3 \times 10^{-3}$	$10,3 \times 10^{-3}$ $- 28,6 \times 10^{-3}$	44
casca de maracujá	97,37	204,92	286,53	este trabalho
casca de mexerica	131,52	322,58	398,41	este trabalho

Observando a tabela acima, verifica-se que a adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução aquosa pelos biossorventes deste trabalho é muito superior aos outros encontrados na literatura. Vale ressaltar que há uma referência sobre casca de maracujá, e os resultados deste trabalho mostram o dobro de adsorção para o mesmo material. Os resultados demonstram que as farinhas das

cascas de maracujá e de mexerica apresentam grande potencial tecnológico para a sua utilização no tratamento de efluentes em escala industrial ou na remediação de corpos de água contaminados.

Os dados experimentais foram também tratados conforme o modelo matemático de Freundlich, que descreve sistemas heterogêneos. Isto é descrito pelo fator de heterogeneidade  $1/n$ . A equação empírica é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

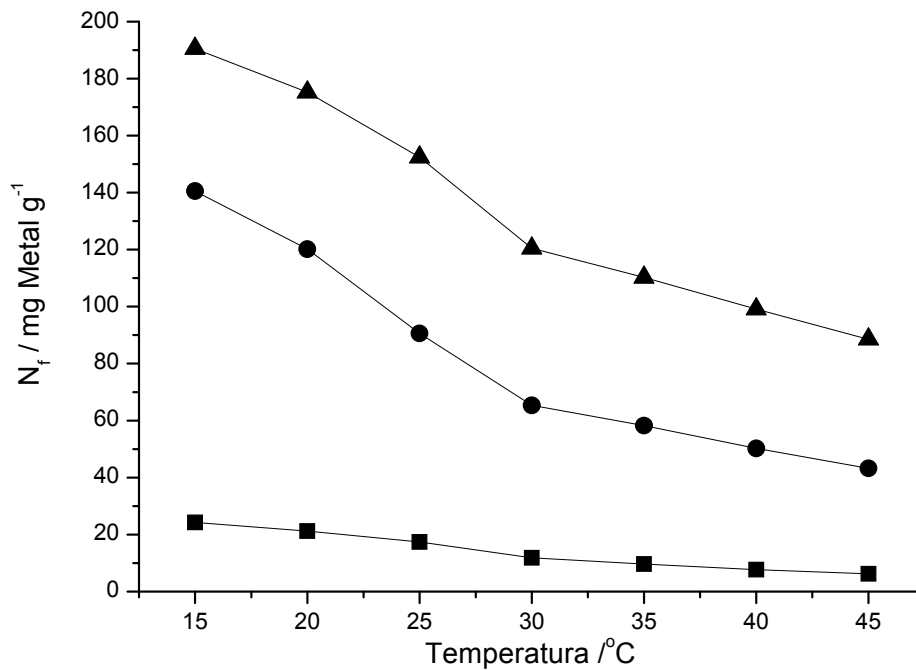
onde  $q_e$  é a concentração do adsorvato em equilíbrio em fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é concentração de equilíbrio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ ).<sup>39</sup>

Uma vez plotados, os dados experimentais nos gráficos da forma linear do modelo matemático de Freundlich estes se apresentaram como curvas, e só se comportavam como retas com o desprezo de mais de 60% dos pontos experimentais. Desta forma, pôde-se concluir que os dados experimentais de adsorção não seguem o modelo matemático de Freundlich.

### 3.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

Os experimentos de temperatura foram realizados entre 15 e 45 °C com intuito de verificar a capacidade de adsorção de FMaL e FMeL em diferentes temperaturas e calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

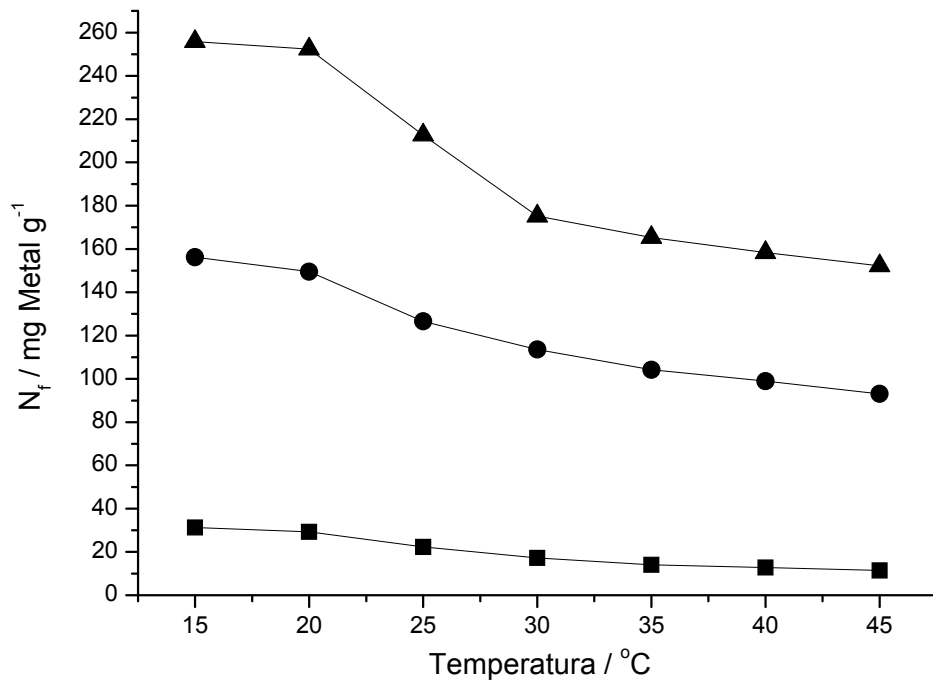
As Figuras 18 e 19 mostram o comportamento da adsorção dos íons metálicos em solução pelos biossorventes variando-se a temperatura do sistema.



**Figura 18** – Comportamento da adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) em FMeL em diferentes temperaturas.

Pelos gráficos apresentados pode-se perceber que em temperaturas mais elevadas a capacidade máxima de adsorção diminui, enquanto em temperaturas mais baixas a capacidade máxima de adsorção é maior. Isto demonstra um processo de adsorção exotérmico, e pode ser devido ao enfraquecimento da força de adsorção entre os sítios ativos dos adsorventes e as espécies do adsorvato.<sup>47</sup>

A adsorção dos íons cobre, cádmio e chumbo por FMeL são mostrados a seguir



**Figura 19** – Comportamento da adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup> (■), Cd<sup>2+</sup> (●) e Pb<sup>2+</sup> (▲) em FMeL em diferentes temperaturas.

A adsorção do FMeL têm comportamento idêntico ao FMaL, também representando um processo exotérmico de adsorção.

Através dos dados obtidos nestes gráficos, a constante de adsorção  $K_d$  pôde ser calculada pela seguinte equação:

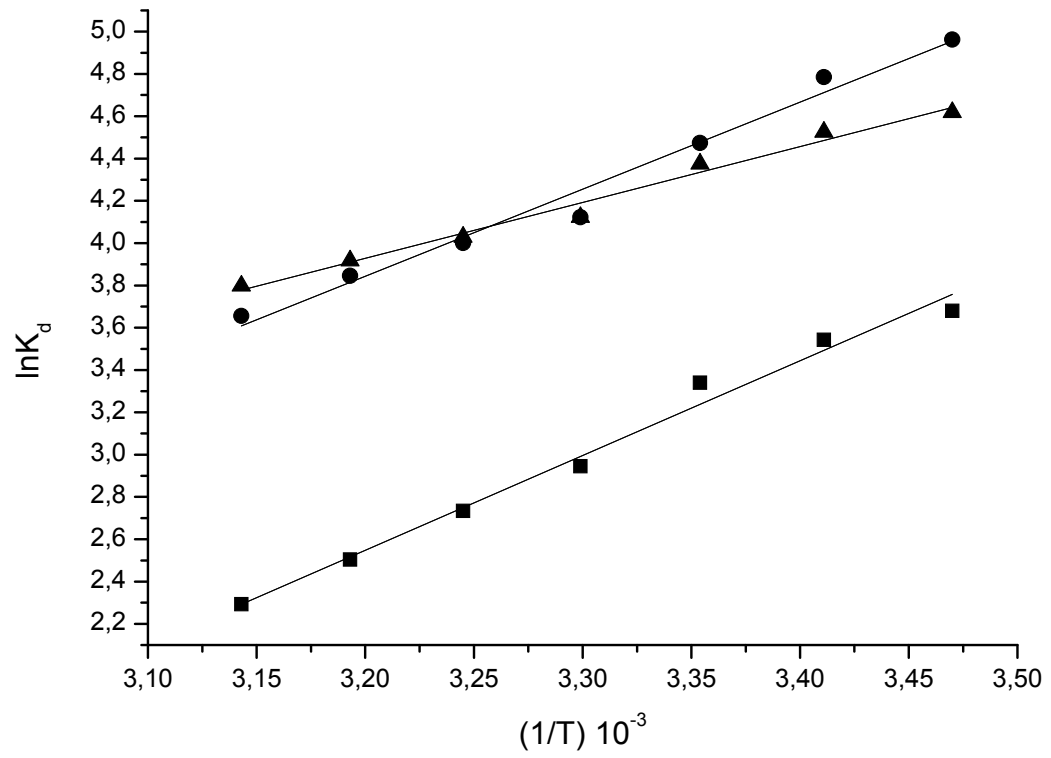
$$K_d = N_f / C_e \quad (5)$$

Na qual,  $N_f$  é a quantidade de metal adsorvida e  $C_e$  é quantidade de metal no equilíbrio.<sup>48</sup>

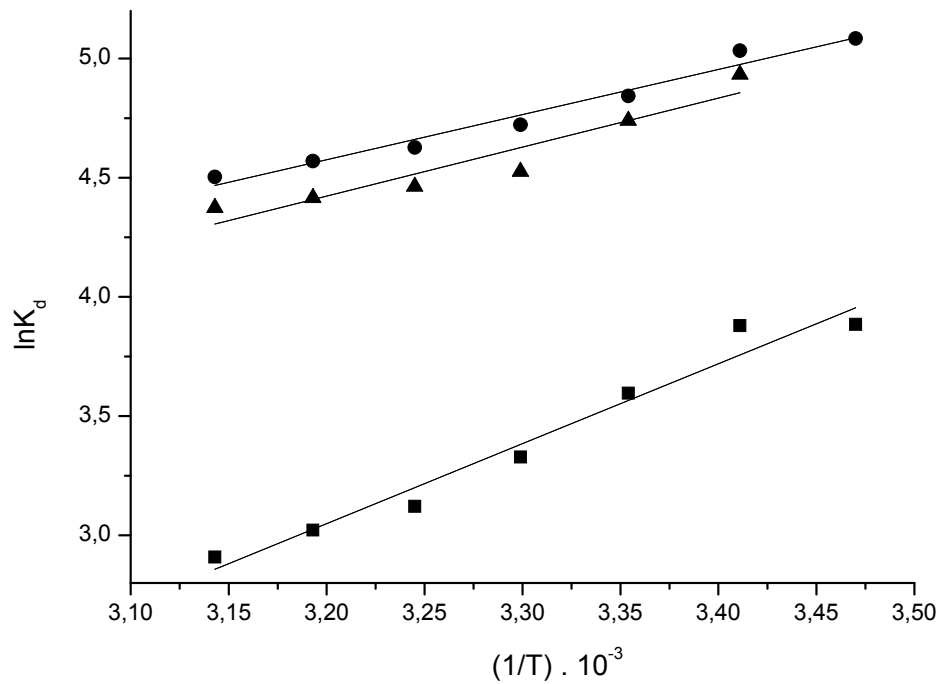
E, utilizando a equação abaixo,

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

os gráficos de  $\ln k_d$  versus  $1/T$  foram plotados e são mostrados nas Figuras 20 e 21.



**Figura 20** – Forma linear dos gráficos de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) em FMaL em diferentes temperaturas.



**Figura 21** – Forma linear dos gráficos de adsorção, sendo  $\text{Cu}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) em FMeL em diferentes temperaturas.

A equação abaixo,

$$\Delta H = -b.R, \quad (7)$$

possibilita calcular a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) utilizando o valor de inclinação da reta ( $b$ ) e a constante dos gases ideais ( $R$ ).

A energia livre de Gibbs foi calculada utilizando a seguinte equação:

47

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (8)$$

E a entropia foi calculada com base em: <sup>39</sup>

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

A tabela 5 mostra os resultados obtidos para os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção e os  $R^2$  das retas plotadas.

**Tabela 5** – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção e  $R^2$ .

	$\Delta H(\text{J})$	$\Delta G (\text{kJ})$	$\Delta S (\text{J K}^{-1})$	$R^2$
Maracujá (Cu)	- 37,247	-8,275	27,644	0,9848
Maracujá (Cd)	- 34,220	-11,019	36,860	0,9785
Maracujá (Pb)	- 21,940	-10,839	36,300	0,9816
Tangerina (Cu)	- 27,893	- 8,909	29,804	0,9599
Tangerina (Cd)	- 15,755	- 11,988	40,178	0,9684
Tangerina (Pb)	- 17,085	- 11,744	39,351	0,8762

Os valores de  $\Delta G$  e  $\Delta S$  foram calculados para temperatura ambiente (298 K). O valor de  $\Delta G$  negativo indica uma reação de adsorção com processo espontâneo. O valor negativo da entalpia confirma uma reação de adsorção exotérmica. A entropia positiva indica um aumento na desorganização na interface sólido-líquido, sugerindo que o processo seja dirigido pela entropia e não pela entalpia.<sup>47,49</sup>

Este fenômeno é curioso, e é importante lembrar que o íon no meio está solvatado por moléculas de água. Há uma diferença na entropia entre o estado solvatado e o adsorvido, já que as energias de ligação para os dois casos são diferentes. Neste caso, o estado cuja energia de ligação é mais fraca consequentemente é o estado mais desorganizado, e a transição para este leva a um aumento da entropia. Tal diferença nas energias de ligação pode ser observada na variação negativa da entalpia, do estado solvatado mais energético para o adsorvido, menos energético.<sup>50</sup>

## **CAPÍTULO 4**

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pela análise dos dados apresentados neste trabalho pode-se concluir que a metodologia desenvolvida na preparação da farinha da casca do maracujá e da mexerica demonstrou-se adequada para que os materiais bioSORVENTES mantivessem as suas propriedades de adsorção de forma reprodutiva e duradoura.

O procedimento de lavagem dos bioSORVENTES com a solução de HCl é um procedimento novo na literatura que promove um aumento considerável nos valores de adsorção de íons metálicos em solução aquosa pelos materiais bioSORVENTES, visto que os íons metálicos presentes nas cascas são removidos, e desta forma há uma melhor e maior disponibilização de sítios ativos do material para a adsorção.

A ordem de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa para os materiais FMaL e FMeL em termos mássicos foi  $Pb > Cd > Cu$ , e em  $mmol\ g^{-1}$  foi  $Cd > Cu > Pb$ , nas condições de pH 5,0 e tempo de contato de duas horas.

Os valores da capacidade máxima de adsorção obtidos com o material FMaL são muito satisfatórios, 97,37, 204,92 e 286,53  $mg\ g^{-1}$  para os íons  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , respectivamente. No entanto, os valores de capacidade máxima do bioSORVENTE FMeL para os mesmos íons metálicos são muito superiores, 131,52, 322,58, 398,41  $mg\ g^{-1}$  para  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , respectivamente.

O processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa segue o modelo matemático de Langmuir e os parâmetros termodinâmicos revelam uma adsorção espontânea com aumento da desordem do sistema, e do tipo exotérmica.

O uso dos bioSORVENTES FMaL e FMeL para a adsorção dos íons metálicos (Cu, Cd e Pb) em solução aquosa é um processo rápido e barato, portanto pode ser potencialmente interessante para fins industriais e ambientais. Vale ressaltar que a capacidade máxima de adsorção destes materiais supera os encontrados na literatura.

## REFERÊNCIAS

- [1] AGRIANUAL -2005. Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira. FNP Consultoria e Comércio, São Paulo, Brasil, 521p.
- 2] FAO. FAOSTAT: Statistical database. 2006. <http://faostat.fao.org/> acesso em 15 de abril de 2009.
- [3] BABEL, S. KURNIAWAN, T.A. Low-coast adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of the Hazardous Materials**, v.97, p. 219-243. 2003.
- [4] NASIR, K. Immobilization of arsenic on rice husk. **Adsorption Science & Technology**, v.16, p. 655-666, 1998.
- [5] KHALID, N. Removal of lead from aqueous solutions using rice husk. **Separation Science and Technology**, v.33, p.2349-2362, 1998.
- [6] MAHVI, A. H. MALEK, A. ESLAMI, A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. **American Journal of Applied Sciences**, v.1, p. 321-326, 2004.
- [7] BULUT, Y. BAYSAL, Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. **Journal of Environmental Management**, v.78, p. 107-113, 2006.
- [8] NYAZI, K. YAACOUBI A. BAÇAOU, A. BENNOUNA, C. DAHBI, A. RIVERA-UTRILLA, J. MORENO-CASTILLA C. Preparation and characterization of new adsorbent materials from the olive wastes. **Journal of Physics**, France, v.123, p.121-124, 2005.
- [9] KADIVERLU, K. NAMASIVAYAM, C. Agricultural by-product as metal adsorbent: Sorption of lead(II) from aqueous solution onto coir pith carbon. **Environmental Technology**, v.21, p. 1091-1097, 2000.
- [10] CHAMARTH, S. SEO, C. W. MARSHALL, W. E. Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 76, p. 593-597, 2001.

- [11] RAMAKRISHNA, K. R. VIRARAGHAVAN, T. Use of slag for dye removal, **Waste Management**, v. 17, p. 483-488, 1997.
- [12] LIU, S. GAO, J. Qu, B. YANG, Y. XIN, X. Kinetic models for the adsorption of lead ions by steel slag. **Waste management research**, v.28, p. 748-753, 2010.
- [13] ORGUZ, E. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag, **Journal of the Hazardous Materials**, v. 114, p. 131-137, 2004.
- [14] NAMASIVAYAN, C. SUMITHRA, S. Adsorptive removal of phenols by Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste, **Clean Technologies and Environmental**, v.9, p. 215-223, 2007.
- [15] OLIVEIRA, D. Q. L. GONÇALVES, M. OLIVEIRA, L. C. A. GUILHERME, L. R. G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, **Journal of the Hazardous Materials**, v. 151, p. 280-284, 2008.
- [16] JACQUES, Rosângela A.; LIMA, Eder C.; Dias, Silvio L.P.; MAZZOCATO, Ana C.; PAVAN, Flávio A. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.57, p. 193-198, 2007.
- [17] MELETTI, F. MOLINA, L. M. Maracujá: produção e comercialização **Boletim Técnico**. Campinas, v.181, p. 1-69, 1999.
- [18] OLIVEIRA, L. F. NASCIMENTO, M. R. F. BORGES, S. V. RIBEIRO, P. C. N. RUBACK, V. R. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá amarelo azedo (*Passiflora edulis* F. *Flavicarpa*) para produção de doce em calda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22(3), p. 259-262, 2002.
- [19] GONDIM, Jussara A. M., MOURA, Maria de Fátima V., DANTAS, Aécia S., MEDEIROS, Rina L.S., SANTOS, Klécia M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v.25(4), p. 825-827, 2005.
- [20] PIO, Rose M. A qualidade e as exigências do mercado de tangerinas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25(3), p. 375-558, 2003.

- [21] BHATNAGAR, A. SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.
- [22] LEHNINGER, Albert. Açúcares, polissacarídeos de reserva e paredes celulares. In: \_\_\_\_\_. **Bioquímica**, 2. Ed. Edgard Blucher, 1976. cap10, p.169-189.
- [23] Estrutura da celulose. [http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/imagens/celulose\\_estrutural.JPG](http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/imagens/celulose_estrutural.JPG) . acesso em 19 de outubro de 2010.
- [24] Estrutura da lignina. <http://www.ugr.es/~quiorred/qoamb/Lignina.gif> acesso em 18 de outubro de 2010.
- [25] LEHNINGER, Albert. As proteínas e suas funções biológicas: visão geral. In: \_\_\_\_\_. **Bioquímica**, 2. Ed. Edgard Blucher, 1976. cap.3, p.39-48.
- [26] Estrutura de um aminoácido.  
[http://eternosaprendizes.com/wpcontent/uploads/2009/11/Aminoacid\\_general\\_structure.png](http://eternosaprendizes.com/wpcontent/uploads/2009/11/Aminoacid_general_structure.png) acesso em 15 de setembro de 2010.
- [27] YAKOVLEV, A. I. GORIN, A. G. Structure of the pectic acid of Matricaria chamomilla. **Chemistry of natural compounds**, v.13 (2), p.160-162, 1977.
- [28] Estrutura do ácido péctico.  
<http://www.scielo.br/img/revistas/po/v9n3/6168f1.gif> acesso em 15 de setembro de 2010.
- [29] Estrutura da frutose. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/D-Fructose\\_cyclic.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/D-Fructose_cyclic.png) acesso em 19 de outubro de 2010.
- [30] PAVAN, Flavio A., LIMA, L. S.; AIROLDI, Claudio; GUSHIKEM, Yoshitaka. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Campinas, v. B137, p. 527-533, 2006.
- [31] MORENO-CASTILHA, C. CADENAS, A. P. MALDONADO-HÓDAR, F. J. CARRASCO-MARÍN, F. FIERRO, J. L. G. influence of carbon-oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons. **Carbon**, Spain, v.41, p.1157-1167, 2003.

[32] LEYVA, R. R. BERNAL, L. A. J. ACOSTA, I. R. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. **Separation and Purification Technology**, México, v.45, p.41-49, 2005.

[33] LU, D. CAO, Q. CAO, X. LUO, F. Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 239-247, 2009.

[34] GONG, R.; HU, Yun; Chen, Jian; Chen, Fayang; Liu, Zhili. A cellulose - based carboxyl cotton chelator having citric acid as an anchored ligand: preparation and application as solid phase extractant for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v.158, p. 315-320, 2007.

[35] MENON, J. R. MENON, S. Q. BHANGER, M. I. MENON, G. Z. EL-TURK, A. ALLEN, G. C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.66, p. 260-265, 2008.

[36] SCHIEWER, S. IQBAL, M. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. **Journal of Hazardous Materials**, Alaska, v. 177, p. 899-907, 2010.

[37] SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, p. 324-330, 2001.

[38] NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste. **Chemosphere**, v.60, p.1616-1623, 2005.

[39] HAMEED, B. H. AHMAD, A. A. AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v.133, p.195-203, 2007.

[40] ROCHA, C. G. ZAIA, D. A. M. ALFAYA, A. A. S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 383-388, 2009.

[41] NIGHTNGALE, E.R. JR. Phenomenological theory of ions solvation. Effective RAD II of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63 (9), p. 1384-1387, 1959.

[42] ULMANU, M. MARANON, H. FERNÁNDEZ, Y. CASTRILLÓN, L. ANGER, I. DUMITRIU, D. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 142, p.357-373, 2003.

[43] KESKINKAN, O. GOKSU, M. Z. L. YUCEER, A. BASIBUYUK, M. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). **Process Biochemistry**, v. 39, p.179-183, 2003.

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

[45] SUN, G. SHI, W. Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 1324-1328, 1998.

[46] AL-ASHEH, S. DUVNJAK, Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, p. 35-51, 1997.

[47] NAIYA, T. K. BHATTACHARYA, A. K. DAS, S. K. Adsorptive Removal of Cd(II) Ions from Aqueous Solutions by rice husk Ash, **Wiley Interscience**, v.28 (4), p. 535-546, 2009

[48] LI, K. ZHENG, Z. LI, Y. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step  $H_3PO_4$  activation. **Journal of the Hazardous Materials**, v. 181, p. 440-447, 2010.

[49] SUN, D. ZHANG X, WU Y, LIU X. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. **Journal of the Hazardous Materials**, v.181, p.335-342, 2010.

[50] MANDADO, M. M. CORDEIRO, N. D. S On the stability of metal-aminoacid complexes in water based on water-ligand exchange reactions and electronic properties: Detailed study on iron glycine hexacoordinated complexes. **Journal of Computational Chemistry**, v.31, p. 2735-2745, 2010.