

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EGON SIMÃO CHIQUITO DE CASTRO

APLICAÇÃO DO FARELO DA CASCA DE PINHÃO NA REMOÇÃO DE METAIS  
TRAÇO E CORANTES DE AMOSTRAS DE ÁGUA

PONTA GROSSA  
2018

EGON SIMÃO CHIQUITO DE CASTRO

APLICAÇÃO DO FARELO DA CASCA DE PINHÃO NA REMOÇÃO DE METAIS  
TRAÇO E CORANTES DE AMOSTRAS DE ÁGUA

Dissertação apresentada para a obtenção do  
título de Mestre na Universidade Estadual de  
Ponta Grossa, Área de Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Adriano G. Viana  
Co-orientador: Prof. Dr. Jarem R. Garcia.

PONTA GROSSA  
2018

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UEPG.

C355

Castro, Egon Simão Chiquito de  
Aplicação do farelo da casca de pinhão na  
remoção de metais e corantes de amostras de  
água/Egon Simão Chiquito de Castro. Ponta Grossa,  
2018.  
103f.; il.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada -  
Área de Concentração Química), Universidade Esta-  
dual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adriano G. Viana  
Coorientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

1. Casca de pinhão. 2. Adsorção. 3. planeja-  
mento fatorial. 4. Cobre. 5. Azul de metileno. I.  
Viana, Adriano G.II. Garcia, Jarem Raul. III. Uni-  
versidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em  
Química Aplicada. IV. T.

CDD: 543

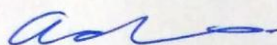
Ficha catalográfica elaborada por Maria Luzia Fernandes Bertholino dos Santos – CRB 9/986

## TERMO DE APROVAÇÃO

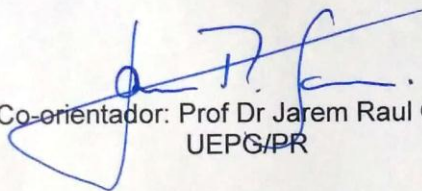
EGON SIMÃO CHIQUITO DE CASTRO

### "APLICAÇÃO DO FARELO DA CASCA DE PINHÃO NA REMOÇÃO DE METAIS TRAÇO E CORANTES DE AMOSTRAS DE ÁGUA"

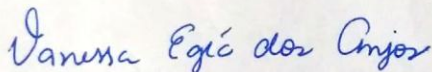
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



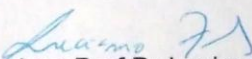
Orientador: Prof Dr Adriano Gonçalves Viana  
UEPG/PR



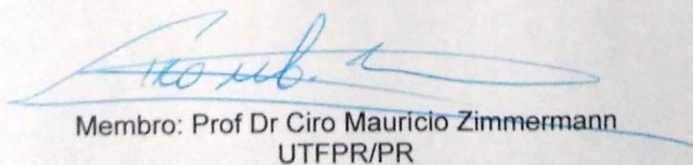
Co-orientador: Prof Dr Jarem Raul Garcia  
UEPG/PR



Membro: Profª Drª Vanessa Egéa dos Anjos  
UEPG/PR



Membro: Prof Dr Luciano Fernandes  
UTFPR/PR



Membro: Prof Dr Ciro Mauricio Zimmermann  
UTFPR/PR

Ponta Grossa, 31 de agosto de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e também pelas oportunidades encontradas ao longo do caminho.

Agradeço aos meus pais, Edison e Maria, pela educação, caráter, pelo exemplo e apoio incondicional, a mim e ao meu irmão Elson.

A minha noiva, Amanda, pelo amor incondicional, mão amiga, compreensão e segurança no decorrer de cada dia.

A todos os mestres que me ensinaram a arte de ser químico e me forneceram todos seus conhecimentos para que eu pudesse enxergar a ciência como uma forma de vida.

Agradeço ao Professor Adriano pela oportunidade, orientação e ensinamentos, sempre me motivando para que eu me torne um pesquisador cada vez melhor. Ao Professor Jarem pela coorientação e pela importante contribuição nesta etapa da minha formação.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia, Caracterização e Modelagem (LEsCaM), pelo companheirismo, compartilhando conhecimento e tornando a rotina de experimentos muito mais aprazível.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa por todas as análises realizadas.

Ao CNPq e a CAPES que possibilitaram a realização deste trabalho.

A todos que passaram e contribuíram para minha formação.

*“Nós poderíamos ser muito melhores se não quiséssemos ser tão bons.”*  
*Sigmund Freud*

## RESUMO

A contaminação de corpos aquáticos por efluentes industriais é um problema ambiental crescente que necessita de atenção, principalmente para preservação deste bem para as próximas gerações. Dois poluentes importantes possivelmente presentes nestes efluentes são os íons metálicos e os corantes. Estes poluentes são tóxicos para várias formas de vida e não biodegradáveis, tendem a acumular-se em organismos causando várias doenças e desordens. Dessa forma a remoção destes poluentes dos efluentes industriais se mostra uma preocupação importante. Neste trabalho foi utilizado o farelo da casca de pinhão, semente da *Araucária angustifolia*, sem tratamento e também modificado por tratamentos encontrados na literatura para potencializar a capacidade adsorptiva do material com  $\text{HNO}_3$ , EDTA, NaOH e ácido cítrico. Todas as amostras foram caracterizadas físico-quimicamente por IR, raio-X, termogravimetria, FEG e EDS, nos quais os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados na literatura referente a celulose. Realizou-se um teste de adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$ , em que o farelo sem tratamento, tratado com NaOH e ácido cítrico obtiveram resultados satisfatórios. Para otimizar o processo de adsorção realizou-se um planejamento fatorial para as três melhores amostras do farelo da casca envolvendo  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e azul de metileno, para estudar as variáveis tempo de agitação e concentração do contaminante. Os resultados estatísticos mostram-se, de modo geral, que a concentração exerce maior influencia no processo de adsorção, principalmente em concentrações baixas, já o tempo de agitação não possui grande interferência na remoção dos contaminantes. Para determinar qual isoterma de adsorção representaria melhor o processo de adsorção, o modelo foi comparado com as isotermas de Langmuir e Freundlich, tanto para os contaminantes  $\text{Cu}^{2+}$  como o azul de metileno, as amostras sem tratamento como tratada com NaOH, mostram-se mais adaptada a isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , a amostra de farelo da casca de pinhão tratada com NaOH é muito maior que a amostra sem tratamento, 51,81 e 8,77( $\text{mg g}^{-1}$ ) respectivamente, já para o corante azul de metileno, 263,16 e 108,69 ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Uma hipótese para que o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH possua uma capacidade adsorptiva maior que o farelo sem tratamento, é que no tratamento os grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) desprotonaram grupamentos ácidos presentes na composição da biomassa do farelo da casca de pinhão, assim o farelo tratado com NaOH apresenta-se mais eletronegativo comparado ao farelo sem tratamento, favorecendo assim a remoção de contaminantes que possuem carga positiva, como os metais e o corante azul de metileno. De maneira geral, as amostras de farelo da casca de pinhão mostraram-se promissoras para a remoção de íons metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e também do corante azul de metileno, entretanto mais estudos ainda são necessários para melhor elucidar este processo de adsorção.

*Palavras-chave: casca de pinhão, adsorção, planejamento fatorial, cobre, azul de metileno.*

## ABSTRACT

Contamination of water bodies by industrial wastewaters is a growing environmental problem that needs attention, not only for the water crisis faced by the country but also for the preservation of this asset for future generations. Two major pollutants present in these effluents are heavy metals and textile dyes. These pollutants are toxic to many living organisms and not biodegradable, tend to accumulate in organisms causing various diseases and disorders. Thus, the removal of these pollutants from industrial effluents is a major concern. In this work, the pinhão coat bran, *Araucaria angustifolia* seed, was used in the no treatment form and also treatments were found in the literature to potentiate the adsorptive capacity of the material with HNO<sub>3</sub>, EDTA, NaOH and citric acid. All the samples were physico-chemically characterized by IR, X-ray, thermogravimetry, FEG and EDS, where the results were similar to those found in the cellulose literature. A Cu<sup>2+</sup> adsorption test was performed with the samples, where the bran no treatment, treated with NaOH and citric acid obtained satisfactory results. In order to optimize the adsorption process, a factorial design was performed for the three best samples of the coat bran involving Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and methylene blue, to study the variables agitation time and contaminant concentration. The statistical results show that the concentration exerts a greater influence on the adsorption process, especially at low concentrations, since the agitation time doesn't have much interference in the removal of the contaminants. In order to determine which adsorption isotherm would best represent the adsorption process, the model was compared to the Langmuir and Freundlich isotherms, where both the Cu<sup>2+</sup> and the methylene blue contaminants, no treatment and treated with NaOH samples, are more adapted the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity for the Cu<sup>2+</sup> ion, the treated with NaOH pinhão coat bran is much larger than the no treatment sample, 51.81 and 8.77 (mg.g<sup>-1</sup>), respectively, for the dye methylene blue, 263.16 and 108.69 (mg.g<sup>-1</sup>). One hypothesis for the pinhão coat bran treated with NaOH to have a higher adsorptive capacity than no treatment bran is that in the treatment the hydroxyl groups (OH) deprotonated acidic clusters present in the composition of the pinhão coat bran biomass, thus, the bran treated with NaOH is more electronegative compared to the no treatment bran, thus favoring the removal of positively charged contaminants, such as metals and the methylene blue dye. In general, the pinhão coat bran samples showed promise for the removal of metallic ions such as Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> and also the methylene blue dye, however, further studies are still needed to better elucidate this adsorption process.

Key words: pinhão coat, adsorption, factorial design, copper, methylene blue.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: <i>Araucaria angustifolia</i> . A): árvore adulta; (B): cones femininos ou cones de pinheiro; (C): sementes maduras; (D): sementes cozidas.....     | 19 |
| Figura 2: Estrutura representativa da celulose.....   | 21 |
| Figura 3: Fórmula estrutural do azul de metileno.....   | 28 |
| Figura 4: Representação esquemática das isotermas de adsorção.....  | 31 |
| Figura 5: Organograma representativo para os dois pré-tratamentos nas cascas de pinhão previamente limpas, secas e trituradas.....                            | 37 |
| Figura 6: Espectro de infravermelho das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.....                              | 46 |
| Figura 7: Difractograma de raio-X das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.....                                | 47 |
| Figura 8: Imagens obtidas através do FEG das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.....                         | 48 |
| Figura 9: Curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada da TG (DTG) para a decomposição térmica do farelo da casca de pinhão.....                        | 50 |
| Figura 10: Gráfico da remoção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ por adsorção nas amostras do farelo das cascas de pinhão, antes e após tratamentos químicos.....      | 51 |
| Figura 11: Aspecto físico das amostras de farelo da casca de pinhão antes e após os pré-tratamentos indicando a perda da coloração atribuída aos taninos..... | 54 |
| Figura 12: Valores de pH inicial e final obtidos para o experimento de PCZ.....   | 56 |
| Figura 13: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão sem tratamento.....                       | 57 |
| Figura 14: Tabela de ANOVA obtida após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão sem tratamento.....                                     | 59 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 15: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento obtidos após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ .....                              | 60 |
| Figura 16: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH.....  | 61 |
| Figura 17: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH, desconsiderando a interação de segunda ordem.....      | 61 |
| Figura 18: Tabela de ANOVA obtida após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH.....  | 62 |
| Figura 19: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com $\text{Cu}^{2+}$ .....  | 63 |
| Figura 20: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico.....                                    | 63 |
| Figura 21: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com $\text{Cu}^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem..... | 64 |
| Figura 22: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com $\text{Cu}^{2+}$ .....  | 65 |
| Figura 23: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com $\text{Cu}^{2+}$ .....                        | 66 |
| Figura 24: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com $\text{Pb}^{2+}$ .....   | 68 |
| Figura 25: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com $\text{Pb}^{2+}$ .....  | 69 |
| Figura 26: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com $\text{Pb}^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem.....                                | 70 |
| Figura 27: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com $\text{Pb}^{2+}$ .....  | 70 |
| Figura 28: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com $\text{Pb}^{2+}$ .....   | 71 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 29: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com $Pb^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem.....                 | 72 |
| Figura 30: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com $Pb^{2+}$ .....                           | 73 |
| Figura 31: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com $Pb^{2+}$ .....                                  | 73 |
| Figura 32: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com $Pb^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem..... | 74 |
| Figura 33: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com $Pb^{2+}$ .....           | 75 |
| Figura 34: Curva analítica para determinação da concentração de Azul de Metileno após o processo de adsorção com as amostras de farelo da casca de pinhão.....           | 77 |
| Figura 35: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com Azul de Metileno.....  | 79 |
| Figura 36: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com Azul de Metileno.....   | 79 |
| Figura 37: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com Azul de Metileno.....                       | 80 |
| Figura 38: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com Azul de Metileno.....  | 80 |
| Figura 39: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com Azul de Metileno.....   | 81 |
| Figura 40: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com Azul de Metileno.....                     | 81 |
| Figura 41: Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica em chama para determinação de íons $Cu^{2+}$ .....   | 83 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 42: Isotermas de Langmuir com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B).....   | 86 |
| Figura 43: Isotermas de Freundlich com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B)..... | 87 |
| Figura 44: Isotermas de Langmuir com Azul de metileno para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B).....   | 91 |
| Figura 45: Isotermas de Freundlich com Azul de metileno para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B)..... | 92 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Porcentagem de celulose de alguns resíduos agrícolas (em base seca).....   | 21 |
| Tabela 2: Problemas relacionados a toxicidade de alguns metais traço.....  | 24 |
| Tabela 3: Parâmetros máximos para lançamento de metais traços em corpos hídricos.....  | 24 |
| Tabela 4: Planejamento fatorial para $\text{Cu}^{2+}$ .....  | 40 |
| Tabela 5: Planejamento fatorial pra $\text{Pb}^{2+}$ .....   | 40 |
| Tabela 6: Planejamento fatorial para o Azul de Metileno.....   | 42 |
| Tabela 7: Porcentagem da composição elementar das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.....   | 49 |
| Tabela 8: Porcentagem da remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$ nas amostras do farelo das cascas de pinhão, antes e após tratamentos químicos.....  | 52 |
| Tabela 9: Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção do íon $\text{Cu}^{2+}$ para as amostras de farelo de casca de pinhão sem tratamento e tratado com NaOH e ácido cítrico.....                     | 57 |
| Tabela 10: Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção do íon $\text{Pb}^{2+}$ para as amostras de farelo de casca de pinhão sem tratamento e tratado com NaOH e ácido cítrico.....                    | 67 |
| Tabela 11: Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção do azul de metileno para as amostras de farelo de casca de pinhão sem tratamento e tratado com NaOH.....  | 78 |
| Tabela 12: Valores calculados para os termos de X e Y, após adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ , para as equações de Langmuir e Freundlich para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada com NaOH..... | 85 |
| Tabela 13: $R^2$ das isotermas de adsorção com $\text{Cu}^{2+}$ para o farelo da casca de pinhão.....  | 87 |
| Tabela 14: Valores da capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de Langmuir para o $\text{Cu}^{2+}$ .....  | 88 |

|   |    |
|---|----|
| Tabela 15: Valores calculados para os termos de X e Y, após adsorção de azul de metileno, para as equações de Langmuir e Freundlich para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada com NaOH..... | 90 |
| Tabela 16: R <sup>2</sup> das isotermas de adsorção com Azul de metileno para o farelo da casca de pinhão.....  | 92 |
| Tabela 17: Valores da capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de Langmuir para o Azul de metileno.....  | 93 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|           |  |
|-----------|--|
| GU        | <i>glucopyranose units</i>                                     |
| CONAMA    | Conselho Nacional do Meio Ambiente                             |
| AM        | Azul de metileno   |
| $q_e$     | Quantidade de soluto adsorvido                                 |
| $C_e$     | Concentração do adsorvato na solução após atingir o equilíbrio |
| $Q_{máx}$ | Capacidade máxima de adsorção                                  |
| $K_L$     | Constante de equilíbrio de Langmuir                            |
| $K_F$     | Constante de equilíbrio de Freundlich                          |
| $n_F$     | Expoente de Freundlich   |
| EDTA      | Ácido etilenodiamino tetra-acético                             |
| IR        | Espectroscopia de infravermelho                                |
| TG        | Termogravimetria   |
| FEG       | Microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons      |
| EDS       | Espectrometria por dispersão de energia                        |
| CLABMU    | Complexo de Laboratórios Multiusuários                         |
| UEPG      | Universidade Estadual de Ponta Grossa                          |
| FAAS      | Espectroscopia de absorção atômica em chama                    |
| PCZ       | Potencial de carga zero  |
| UV-vis    | Ultravioleta visível   |
| ANOVA     | Análise de variância   |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....</b>  | <b>18</b> |
| 2.1 O PINHÃO.....  | 18        |
| 2.2 OS METAIS.....   | 22        |
| 2.2.1 Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ).....  | 25        |
| 2.2.2 Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ).....   | 26        |
| 2.3 OS CORANTES.....   | 26        |
| 2.3.1 Azul de Metileno.....  | 28        |
| 2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....  | 29        |
| 2.4.1 Isotermas de Adsorção.....   | 30        |
| 2.4.1.1 Modelo de Langmuir.....  | 32        |
| 2.4.1.2 Modelo de Freundlich.....  | 32        |
| <b>3 OBJETIVOS.....</b>  | <b>34</b> |
| 3.1 OBJETIVO GERAL.....  | 34        |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....   | 34        |
| <b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>35</b> |
| 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....   | 35        |
| 4.1.1 Limpeza e Acomodação das Cascas.....   | 35        |
| 4.1.2 Pré-tratamento das Cascas.....   | 35        |
| 4.1.2.1 Pré-tratamento 1 ( $\text{HNO}_3$ + EDTA).....   | 35        |
| 4.1.2.2 Pré-tratamento 2 ( $\text{NaOH}$ + ácido cítrico).....   | 36        |
| 4.1.3 Caracterização do Farelo das Cascas de Pinhão.....   | 37        |
| 4.1.4 Testes de Adsorção Para o $\text{Cu}^{2+}$ com o Farelo das Cascas de<br>Pinhão.....               | 38        |
| 4.1.5 Potencial de Carga Zero.....   | 39        |
| 4.1.6 Planejamento Fatorial.....   | 39        |
| 4.1.6.1 Planejamento do farelo das cascas de pinhão com o $\text{Cu}^{2+}$ e o<br>$\text{Pb}^{2+}$ ..... | 39        |
| 4.1.6.2 Planejamento do farelo das cascas de pinhão com o azul de<br>metileno.....                       | 41        |
| 4.1.7 Determinação da Isotermas de Adsorção.....   | 42        |



|   |           |
|---|-----------|
| 4.1.7.1 Determinação da isoterma de adsorção para o $\text{Cu}^{2+}$ .....          | 42        |
| 4.1.7.2 Determinação da isoterma de adsorção para azul de metileno.....             | 43        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>   | <b>44</b> |
| 5.1 PRÉ-TRATAMENTOS DO FARELO DA CASCA DE PINHÃO.....                               | 44        |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO FARELO DAS CASCAS DE PINHÃO.....                              | 44        |
| 5.3 TESTES DE ADSORÇÃO PARA O $\text{Cu}^{2+}$ COM FARELO DAS CASCAS DE PINHÃO..... | 51        |
| 5.4 POTENCIAL DE CARGA ZERO.....  | 55        |
| 5.5 PLANEJAMENTO FATORIAL.....  | 56        |
| 5.5.1 Planejamento do Farelo da Casca de Pinhão com $\text{Cu}^{2+}$ .....          | 56        |
| 5.5.2 Planejamento do Farelo da Casca de Pinhão com $\text{Pb}^{2+}$ .....          | 67        |
| 5.5.3 Planejamento do Farelo da Casca de Pinhão com Azul de Metileno.....           | 76        |
| 5.6 DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....                                       | 82        |
| 5.6.1 Determinação da Isotherma com $\text{Cu}^{2+}$ .....                          | 82        |
| 5.6.2 Determinação da Isotherma com Azul de Metileno.....                           | 89        |
| <b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>  | <b>95</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>98</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento das exigências em torno dos parâmetros de qualidade ambiental, tanto pelos órgãos responsáveis como pela sociedade em geral, a quantidade de estudos direcionados a desenvolver novos métodos para melhorar ou recuperar a qualidade ambiental, através de um tratamento ou processo específico, têm-se elevado principalmente quando tratamos de efluentes industriais. Estes efluentes dependendo da sua origem podem apresentar inúmeras contaminações, como por exemplo bactérias patogênicas, corantes, fármacos, espécies metálicas, dentre outros. Estes efluentes se não forem tratados adequadamente para a remoção desses contaminantes, podem trazer sérios danos a biota aquática quando descartados inadequadamente em corpos de água, e também danos a saúde de populações expostas a esses contaminantes. A exposição a metais traços e/ou corantes podem acarretar a biomagnificação do metal na cadeia alimentar e a diminuição do oxigênio dissolvido na água, pois interferem na luminosidade do ambiente aquático e também aumenta a quantidade de matéria orgânica a ser degradada. Quando presentes na biota aquática em concentrações elevadas causam, disfunções biológicas e mutações ao ser humano exposto. Atualmente para a remoção desses contaminantes em escala industrial são utilizados processos de precipitação, troca iônica, coagulação, osmose reversa e, principalmente, o processo de adsorção, que será abordado nesse trabalho.

No processo de adsorção ocorre a remoção dos contaminantes do meio aquoso, devido a elevada capacidade de captura de um adsorvato, por interações químicas ou físicas na superfície de um adsorvente, no qual a capacidade de remoção do adsorvato depende de fatores como a área superficial do adsorvente, temperatura, pH, concentração, tempo de contato dentre outros. Atualmente no processo de adsorção para a remoção de contaminantes de efluentes industriais, utiliza-se amplamente o carvão mineral, entretanto este material possui custo elevado e muitas vezes se torna ineficiente quando utilizado com concentrações baixas de contaminantes. Visando este problema corriqueiro em processos industriais, a procura por materiais alternativos de baixo custo para atuar como adsorventes tem aumentado, principalmente visando a reutilização de biomassas residuais, tais como as cascas de pinhão, objetos de estudo deste trabalho.

A escolha por trabalhar com as cascas de pinhão decorreram principalmente pela grande quantidade das mesmas que são descartadas após o consumo do alimento, pois possuem grande porcentagem de casca no fruto. O pinhão apesar de não passar por processos de beneficiamento industrial é bastante consumido no sul do Brasil por se tratar de uma semente típica da região, rico em carboidrato em seu endosperma, em que o consumo é principalmente familiar salvo alguns beneficiamentos, como conservas, que são feitas artesanalmente. O interesse pela casca de pinhão deu-se principalmente porque na literatura há poucos estudos relacionados a utilização da casca como material adsorvente tanto de metais como de corantes. Outro motivo pela escolha da casca do pinhão também seria o reaproveitamento das cascas, porque a maioria das famílias que consomem o fruto descartam todas as cascas no lixo, pois não há utilidade pratica aplicada a casca.

A escolha do método de adsorção em biomassa para a remoção de metais traços e corantes, deu-se também pelo fato de investigar uma possível reciclagem ou reutilização dos materiais adsorvidos na biomassa, por exemplo, após um metal ser adsorvido pela biomassa pode-se realizar um processo de queima desse material onde será obtido o oxido de tal metal e dependendo do processo industrial pode-se introduzi-lo novamente ou passá-lo por outro beneficiamento para reutilizá-lo. Já no caso dos corantes adsorvidos na biomassa pode-se realizar um processo de dessorção, onde o corante iria se desprender da biomassa e ficaria em solução novamente, assim poderia-se reutilizar novamente o corante, para produzir produtos de segunda linha, por exemplo, e a biomassa, para adsorção de novos corantes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 O PINHÃO

O pinhão é a semente da árvore conhecida vulgarmente como Pinheiro do Paraná (*Araucária angustifolia*). Esta espécie vegetal de porte arbóreo ocorre na região Sul e Sudeste do Brasil, principalmente nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Crescem em solo fértil e profundo, em clima tropical úmido, subtropical úmido e subtropical de altitude, geralmente em regiões com altitude superior a 500 metros e atingem bom desenvolvimento em 50 anos. Sua florada produz cachos recobertos por escamas, que são chamadas de pinhas. A árvore produz cerca de 40 pinhas por ano ao longo de sua vida (que pode chegar até 200 anos) e cada pinha pesa, em média, 4 Kg a 6 Kg, com diâmetro variável de 10 cm a 25 cm, e contém cerca de 150 pinhões (AQUINO, 2005)

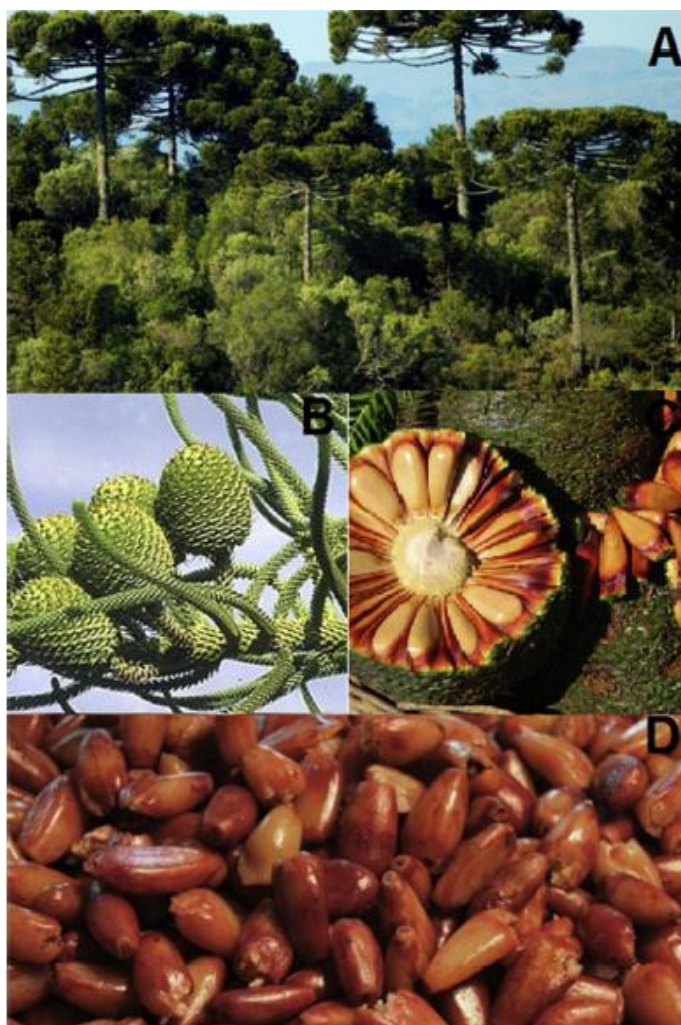
O pinhão é considerado um pseudofruto muito nutritivo, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao homem. Apesar das cascas de pinhão corresponderem a 22% de toda a semente, que pesa entre 7 g e 9 g, comumente, não são aproveitadas, e levam muito tempo para se decomporem (LIMA et al., 2007).

Apesar da capacidade nutritiva do pinhão, bastante apreciado pela fauna silvestre e pelo homem, não há uma aplicação industrial devido a dificuldades técnicas em seu processamento, diferentemente de outras amêndoas largamente empregadas na culinária brasileira. Seu consumo mais usual é na forma assada ou cozida, no entanto, algumas iguarias, como conservas, têm sido desenvolvidas (SANTOS, et al., 2002).

O consumo do pinhão faz parte da cultura da população, principalmente na região sul do país. Por tratar-se de uma cultura familiar é difícil quantificar o quanto de casca de pinhão é descartado, existindo apenas uma estimativa de 10 toneladas anuais, e como esta casca demora para se decompor houve uma crescente investigação para os possíveis usos desta casca, uma delas seria a adsorção de metais e corantes (BRASIL et al., 2006; PERALTA et al., 2016).

A Figura 1 apresenta algumas características físicas do pinheiro do Paraná.

Figura 1: *Araucaria angustifolia*. A): árvore adulta; (B): cones femininos ou cones de pinheiro; (C): sementes maduras; (D): sementes cozidas.



Fonte: PERALTA et al., (2016)

ROYER e colaboradores (2009) investigaram o uso das cascas de pinhão *in natura* e carbonizadas, com ácido sulfúrico, como adsorventes para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. As cascas de pinhão e o material carbonizado mostraram-se eficientes adsorventes para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas, onde a amostra carbonizada apresentou um aumento notável na área de superfície específica, volume médio poroso e diâmetro médio poroso do adsorvente quando comparado a amostra *in natura*. Os dados de equilíbrio obtidos pelos autores foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, nos quais observaram que para o azul de metileno, os dados de equilíbrio foram melhores adaptados ao modelo isotérmico de Sips tanto para a casca de pinhão *in natura* como carbonizada.

Além da casca de pinhão outros resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dentre outros, nos quais a produção, geralmente, é condicionada pela maturidade da cultura ou oferta da matéria-prima. Nos últimos anos, inúmeras investigações foram reportadas utilizando resíduos industriais ou agrícolas como adsorventes e os dados mostram que os mesmos apresentam capacidade de adsorção bastante relevante (CHOWDHURY et al., 2011).

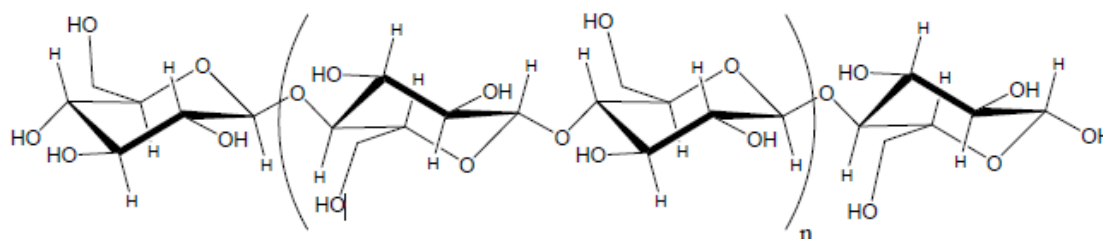
Desse modo, a utilização desses resíduos agrícolas como materiais adsorventes permite agregar valor aos resíduos gerados. Dentre eles, pode-se destacar a utilização de casca de laranja, casca de banana, sementes de ameixa, bagaço da maçã, palha de trigo, serragem, fibra de coco, cana de açúcar e pó de bambu, dentre outros (RAFATULLAH et al., 2010).

Estes materiais são constituídos, por macromoléculas, como lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, pectina e principalmente por celulose, contendo grupos funcionais, tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO<sub>3</sub>H), carbonila (C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH<sub>2</sub>), amida (-CONH<sub>2</sub>), hidroxil (-OH) e fosfato (-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), entre outros que são definidos como os principais sítios ativos para adsorção (DEMIRBAS, 2008).

A celulose é um homopolímero linear constituído de unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose, denominadas GU (*glucopyranose units*), unidas por ligações O-glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ . A força de coesão entre as cadeias lineares de celulose são ligações de hidrogênio intramoleculares (ligações de hidrogênio dentro das unidades de glucopirranose) e intermoleculares (entre unidades de glucopirranose de cadeias adjacentes). É o polímero mais abundante disponível atualmente em todo o mundo e constitui de 23 a 50%, em base seca, da biomassa lignocelulósica (ARANTES; SADDLER, 2010).

A Figura 2 a seguir, apresenta as estruturas das unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose para a formação da celulose.

Figura 2: Estrutura representativa da celulose.



Fonte: ARANTES e SADDLER (2010)

No algodão a porcentagem de celulose é da ordem de 91% considerando polpa e semente, constituídos também por lignina e outros polissacarídeos como a hemicelulose. Na maioria das biomassas vegetais a celulose é o componente majoritário, entretanto não é a responsável pela adsorção, e sim age como suporte para grupamentos mais eletronegativos, como  $\text{OH}^-$ , não somente da celulose como também de toda composição da biomassa. A Tabela 1 apresenta a proporção de celulose em diversas biomassas vegetais (SUN, 2010).

Tabela 1: Porcentagem de celulose de alguns resíduos agrícolas (em base seca).

| <b>Biomassa vegetal</b>  | <b>Porcentagem de celulose (%)</b> |
|--------------------------|------------------------------------|
| Palha de trigo           | 38,6                               |
| Palha de arroz           | 36,5                               |
| Palha de centeio         | 37,9                               |
| Palha de cevada          | 34,8                               |
| Palha de aveia           | 38,5                               |
| Caule de milho           | 38,5                               |
| Espiga de milho          | 43,2                               |
| Polpa de beterraba       | 18,4                               |
| Bagaço de cana de açúcar | 39,2                               |
| Lolium                   | 37,6                               |
| Fibra de palma           | 40,2                               |

Fonte: (SUN, 2010)

A estrutura molecular da celulose lhe confere propriedades características tais como hidrofobicidade (superfícies que repelem a água), quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química devido à elevada reatividade dos grupos hidroxila. Tais

grupos são também a base de uma extensa rede de ligações que confere à celulose uma multiplicidade de morfologias e estruturas parcialmente cristalinas. Os três grupos hidroxila de cada GU são capazes de interagir e formar as ligações de hidrogênio, por meio de interações intramoleculares e intermoleculares. A força dessas ligações de hidrogênio é cerca de  $25 \text{ kJmol}^{-1}$ . A ligação de hidrogênio intramolecular é a principal causa da rigidez relativa da cadeia de celulose, que se reflete na sua elevada tendência para cristalizar e a sua capacidade para formar filamentos fibrilares (KLEMM *et al.*, 1998).

A celulose não é um material totalmente cristalino, sendo composta por diferentes fases com diferentes graus de ordenação, havendo regiões irregulares entre fases regulares cristalinas. Existem várias formas cristalinas, sendo que as mais conhecidas são celulose I (C-I), celulose II (C-II), celulose III (C-III) e celulose IV (C-IV), dentre as quais, a que ocorre na natureza é a celulose I (DUMITRIU, 1998).

Neste contexto, a necessidade de reduzir custos com adsorventes comerciais empregando-se resíduos de origem vegetal como bioadsorventes para a remoção de contaminantes industriais constitui uma decisão bastante vantajosa em busca do desenvolvimento sustentável.

Como o pinhão possui grande importância econômica, cultural e alimentícia, existem na literatura vários artigos explorando a importância da introdução do pinhão em dietas alimentares, entretanto há poucos estudos que visam a aplicação das cascas de pinhão, como material adsorvente, para a remoção de íons metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e também do corante azul de metileno, o qual é o objetivo deste trabalho.

## 2.2 OS METAIS

Muitos metais são essenciais para os organismos vivos em níveis traços. Por exemplo, o cobalto é essencial para a manutenção das células da medula óssea. O cobre é indispensável para a síntese de hemoglobina e na absorção de ferro. O manganês que é importante na capacidade reprodutiva. O zinco para o sistema imunológico e etc. Anteriormente esses metais eram considerados pela literatura “metais pesados”, entretanto essa nomenclatura está caindo em desuso e o termo “metais traço” se adequa melhor as características desses metais.



Os metais traço podem ser encontrados na natureza geralmente em baixas concentrações e em formas não prontamente disponíveis provenientes de processos naturais, como intemperismo das rochas, deposições atmosféricas e erupções vulcânicas. Porém, atividades antrópicas como industriais, agrícolas e de mineração, por exemplo, têm elevado consideravelmente a concentração destes metais no ambiente (ALLOWAY, 1990).

A água e o solo são os pontos de entrada mais comuns no ambiente para os metais traço, cuja tendência para a bioacumulação e biomagnificação em animais e humanos os torna perigosos do ponto de vista de saúde pública. A definição entre os dois termos é que a bioacumulação é um termo geral que descreve um processo pelo qual substâncias (ou compostos químicos) são absorvidas pelos organismos. O processo pode ocorrer de forma direta, quando as substâncias são assimiladas a partir do meio ambiente (solo, sedimento, água) ou de forma indireta pela ingestão de alimentos que contém essas substâncias. Esses processos frequentemente ocorrem de forma simultânea, em especial em ambientes aquáticos. Já a biomagnificação (ou magnificação trófica) é um fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar. Assim, os predadores de topo têm maiores concentrações dessas substâncias do que suas presas (KEHRING *et al.*, 2011)

Mesmo em níveis de concentração muito baixas, os metais representam uma séria ameaça para a saúde humana quando disponíveis para interação (TEKAYA *et al.*, 2013). A Tabela 2 apresenta alguns danos comuns à saúde humana relacionados a exposição aos principais metais.

A resolução CONAMA nº 430/11 (BRASIL, 2011) que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros fixa valores máximos de concentração de metais permitidos no efluente de lançamento, os quais se encontram listados na Tabela 3.

Tabela 2: Problemas relacionados a toxicidade de alguns metais traço.

| <b>Metal</b> | <b>Toxicidade</b>                                 |
|--------------|---|
| Cádmio       | Disfunção renal, câncer, dano aos rins            |
| Cromo        | Dor de cabeça, diarreia, vomito, câncer           |
| Cobre        | Doença de Wilson, insônia, dano ao fígado         |
| Níquel       | Dermatite, náusea, asma crônica, câncer           |
| Zinco        | Depressão, problemas neurológicos                 |
| Chumbo       | Dano cerebral em fetos, doenças renais e nervosas |
| Mercúrio     | Artrite reumatóide, doenças renais e nervosas     |

Fonte: Adaptado de BARAKAT (2011)

Tabela 3: Parâmetros máximos para lançamento de metais traços em corpos hídricos.

| <b>Parâmetros</b>   | <b>Valores máximos (mg.L<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------|--|
| Bário total         | 5,0  |
| Cádmio total        | 0,2  |
| Chumbo total        | 0,5  |
| Cobre dissolvido    | 1,0  |
| Cromo hexavalente   | 0,1  |
| Cromo trivalente    | 1,0  |
| Estanho total       | 4,0  |
| Manganês dissolvido | 1,0  |
| Mercúrio total      | 0,01                                       |
| Níquel total        | 2,0  |
| Zinco total         | 5,0  |

Fonte: Adaptado de BRASIL (2011)

Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais traços não são biodegradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos através da cadeia alimentar pelo processo de bioacumulação ou biomagnificação. Dessa forma, a remoção desses metais contaminantes dos efluentes, principalmente industriais, faz-se necessária a fim de preservar a saúde dos corpos d'água e dos seres que os utilizam.

### 2.2.1 Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ )

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu (do latim *cuprum*), número atômico 29 e de massa atômica  $63,546 \text{ g mol}^{-1}$ . Está largamente distribuído na natureza no estado elementar, na forma de sulfeto, de arsenito, de cloreto e de carbonatos. Dos estados de oxidação que o cobre se apresenta na natureza a forma mais abundante é o metal com o estado de oxidação (II), formando um grande número de sais de vários ânions, cuja maioria é hidrossolúvel, além de uma variedade de complexos (PATNAIK, 2002).

De acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que rege os parâmetros de potabilidade da água, a concentração máxima de cobre permitida em água potável é de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011a).

O cobre participa de diversos processos no organismo, como a metabolização do ferro por enzimas, cobre-dependentes; a formação de elastina e do colágeno, que são proteínas presentes em várias partes do corpo como, por exemplo, nos vasos sanguíneos; produção de melanina, responsável pela pigmentação da pele e pelos. A deficiência de cobre é rara no homem, pois quase todas as dietas possuem alguns miligramas de cobre, sendo que cinco miligramas por dia excedem suas necessidades. Por ordem decrescente de concentração, encontra-se cobre em nozes, legumes secos, cereais, frutos secos, caça, peixe e tecidos animais (PATNAIK, 2002). Mutações em genes envolvidos na homeostase de cobre são responsáveis por distúrbios do metabolismo deste metal em seres humanos. O distúrbio mais associado à toxicidade do cobre é a doença de Wilson, que é uma doença autossômica recessiva causada pela mutação do gene ATP7B que leva a falha no transporte de cobre e excreção na bile (KUMAR *et al.*, 2015).

O uso industrial de cobre está associado a vários processos, dentre os quais pode-se destacar principalmente a galvanoplastia, a indústria têxtil, eletroeletrônica e vários processos químicos em que age como catalisador da reação. Estas atividades industriais consequentemente geram um volume de efluente contaminado, não somente pelo cobre, mais sim por diversos outros poluentes.

Atualmente para a remoção de metais traços presentes em águas residuais de indústrias utiliza-se diversos processos, como precipitação química, processos de separação por membranas, tratamento eletroquímico, troca iônica, adsorção, entre

outros. Entretanto alguns destes tratamentos tornam-se inviáveis para a aplicação industrial devido ao alto custo operacional e também pela baixa eficácia na remoção do metal em concentrações baixas. Entretanto, o processo de adsorção envolve a separação de uma substância a partir de uma fase acompanhada por sua acumulação ou concentração na superfície de outra (SUZUKI, 1990).

### 2.2.2 Chumbo ( $Pb^{2+}$ )

O Chumbo possui número atômico 82 e massa atômica  $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ , sendo um metal de ocorrência natural nos solos (AVILA-CAMPOS, 2007).

Este íon metálico tem se destacado como um dos maiores poluentes ambientais, fato este que pode ser atribuído, de maneira geral, a sua ampla utilização industrial (indústrias extrativas, baterias, petrolífera, de tintas, corantes, etc.). A contaminação com chumbo pode resultar em uma série de problemas relacionados ao meio ambiente, incluindo diminuição da vegetação, contaminação de águas superficiais e aquíferos, além de toxicidade direta para microrganismos, animais e humanos (ALVES et al., 2008).

Devido a sua baixa solubilidade, a absorção do chumbo pelo organismo ocorre principalmente por via oral ou respiratória (MONTEIRO, 2009), em que o contato com grandes concentrações de chumbo pode levar a distúrbios em praticamente todas as partes do organismo, onde o metal por possuir carga positiva irá desconfigurar toda a estrutura das proteínas e assim alterar sua funcionalidade no sistema nervoso central, sangue e rins, ocasionando a morte. Em doses baixas, podem ocorrer alterações na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais, acarretando alterações psicológicas e comportamentais, sendo a diminuição da inteligência um dos seus efeitos (TONG et al., 2000).

## 2.3 OS CORANTES

Os corantes podem ser definidos como substâncias aromáticas complexas, indispensáveis no processo de produção das indústrias dos mais diversos segmentos, tais como têxteis, curtumes, tintas, alimentícias, plásticas, cosméticas, entre outros (ASGHAR et al., 2012; DAÂSSI et al., 2012; KURNIAWAN et al., 2012).

Além de intensificarem ou padronizarem a coloração de produtos, proporcionando ao produto comercial características de um produto natural, eles são utilizados, principalmente, na restauração de pequenas perdas de coloração que ocorrem durante a produção e o armazenamento, e na manutenção da uniformidade do produto, para que atenda às expectativas dos consumidores (ASGHAR et al., 2012).

Apesar da aplicabilidade, verifica-se que as categorias industriais que incluem os corantes no processo de produção aparecem como fonte principal de poluentes, ocasionando elevada preocupação, por serem considerados moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbica e estáveis a agentes oxidantes (CONSTANTIN et al., 2013; ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

Diante disso, os problemas ambientais tornaram-se uma preocupação global, devido ao seu impacto na saúde pública. Atualmente, aproximadamente 25% das doenças que acarretam em malefícios aos seres humanos são consequência de uma exposição em longo prazo à poluição ambiental (TANG et al., 2012).

Existem, atualmente, mais de 100.000 tipos de corantes disponíveis comercialmente, contando com uma produção de corantes anual da ordem de 700.000 toneladas. Embora a quantidade exata de corantes despejados no meio ambiente seja desconhecida, são estimadas perdas situadas entre 1% e 2% na produção e entre 1% e 10% na aplicação, resultando em um número extremamente expressivo (KURNIAWAN et al., 2012; SENTHILKUMAR et al., 2012).

Os grupos orgânicos presentes nos corantes resultam na formação de intermediários reativos, que podem provocar alterações morfológicas e genéticas, tornando-os assim potenciais agentes carcinogênicos e/ou mutagênicos. Estudos revelam que baixas concentrações de corante ( $1 \text{ mgL}^{-1}$ ) se mostram altamente prejudiciais, já que afetam a estética, a transparência e a solubilidade de gases em corpos aquáticos. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem da radiação solar, diminuindo as atividades fotossintéticas naturais, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica a esses ecossistemas (DAÂSSI et al., 2012).

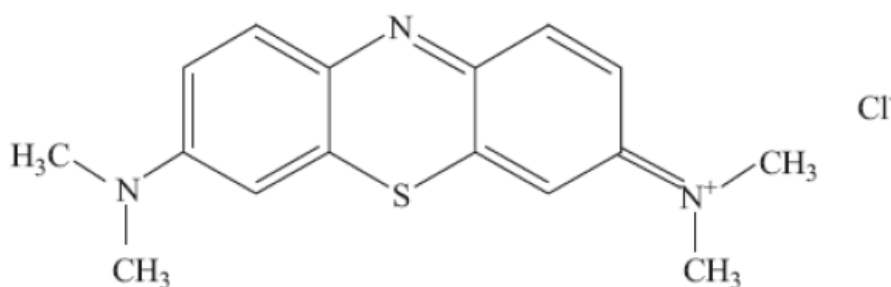
### 2.3.1 Azul de Metileno

Os corantes são divididos em naturais (pigmentos extraídos de fontes naturais renováveis) e sintéticos (obtidos a partir de derivados do petróleo e do carvão mineral, o que lhes confere alta densidade e toxicidade). Dentre os diversos corantes sintéticos, o azul de metileno é um corante da classe das tiazinas, utilizado na coloração de papéis, na tintura temporária de cabelos, no tingimento de algodão e lã, em diagnósticos de microbiologia e cirurgia, como um sensibilizador, além de ser amplamente utilizado como molécula modelo em inúmeros estudos de poluição e indicador de mesoporosidade (ABDALLAH; TAHA, 2012).

Pode ser definido, quimicamente, como “cloridrato de metiltiamina” ou cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenazatiônio. Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que, em solução aquosa, dissocia-se em ânions cloreto e cátions azul de metileno. É uma molécula orgânica heteroarômática de fácil solubilidade em água e de massa molecular  $319,50 \text{ g mol}^{-1}$  e color index 52015 (MATERIAL SAFETY DATA SHEET - MSDS, 2011).

A fórmula estrutural da molécula de azul de metileno está representada na Figura 3.

Figura 3: Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: CHEN, ZHAO & DAI (2011)

Estudos revelam que a acumulação prolongada deste corante no corpo humano por meio da cadeia alimentar pode causar várias doenças e distúrbios, como, por exemplo, aumento na frequência cardíaca, vômitos e necrose dos tecidos, dentre outras (KURNIAWAN et al., 2012).

Diante do exposto, a remoção de cor dos efluentes torna-se um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias, visto que a elevada estabilidade biológica das moléculas de corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (KLEN et al., 2012).

Atualmente, o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes tem sido amplamente estudado e várias tecnologias foram incluídas. Processos que envolvam precipitação, flotação, ozonização, biossorção, filtração convencional e não convencional são empregados de forma a atender os objetivos de recirculação de água e reutilização dos reagentes empregados (KLEN et al., 2012).

Além de muitos deles serem considerados ineficazes e dispendiosos para o tratamento de efluentes coloridos, tais processos podem, ainda, produzir novas espécies nocivas que aumentam ainda mais o risco de contaminação em efluentes aquosos (ABD EL-LATIF et al., 2010).

Diante de tais tratamentos, a adsorção tem sido apontada como um processo bastante promissor e efetivo no tratamento de efluentes, por apresentar características adequadas, tais como, baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação, insensibilidade a substâncias tóxicas e, na maioria das vezes, completa remoção de poluentes, o que torna a técnica uma das mais empregadas nos processos de descontaminação de efluentes (MOHAMMAD et al., 2010).

## 2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

São conhecidos vários métodos para a descontaminação de corpos hídricos contaminados com metais e corantes, dentre os métodos convencionais mais utilizados para o tratamento físico-químico de efluentes pode-se citar: precipitação química, oxidação ou redução, filtração, coagulação, tratamento eletroquímico e processos de separação com membranas, dentre outras (VOLESKY, 2004; RODRIGUES et al., 2006).

No entanto, muitas vezes esses métodos tornam-se limitados por serem inviáveis técnica ou economicamente, tornando-se difícil a sua aplicação (FERREIRA et al., 2007). Em virtude disso, processos de adsorção torna-se um método alternativo de tratamento, sendo eficiente para remoção de metais e corantes, onde, durante este processo, ocorre o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface

da superfície do material adsorvente (KANITZ JÚNIOR et al., 2009; SOUSA et al., 2007).

Para melhor entender o processo de remoção de contaminantes de um efluente é preciso saber que o termo “sorção”, proposto por McBain, refere-se aos dois fenômenos, adsorção e absorção. Em 1785, Lowitz usou carvão para descolorir alguns líquidos. Em 1814, De Saussure estudou a adsorção de vários gases por substâncias porosas como cortiça, carvão e amianto descobrindo o caráter exotérmico dos processos de adsorção. O termo adsorção finalmente foi introduzido por Kayser, em 1881, para representar o processo de condensação de gases sobre superfícies livres, em contraste com a absorção de gases, penetração do gás numa certa massa do adsorvente sólido (DABROWSKI, 2001).

A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a propriedade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (XU et al., 2002). A substância que é adsorvida, o soluto, denominado adsorvato e, adsorvente a substância que adsorve.

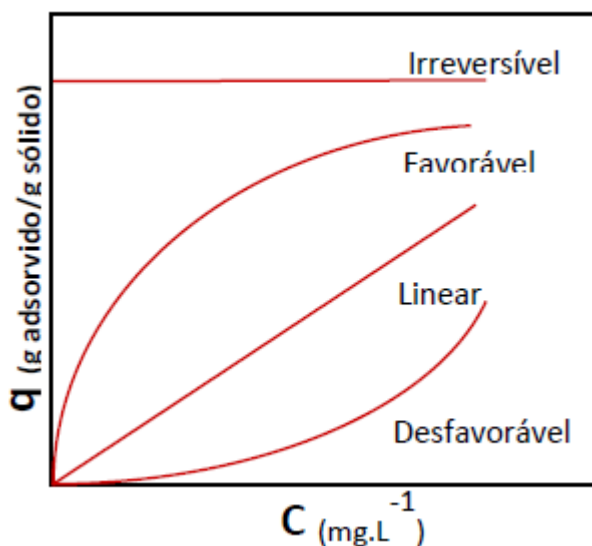
O processo adsorptivo pode também ser considerado como um tipo de partição que ocorre na referida superfície, isto é, na interfase sólido-fluido. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface (COELHO, 2006).

#### 2.4.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção representam as relações de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e nas partículas do adsorvente, em determinada temperatura (CRINI et al., 2005). As quatro curvas típicas que caracterizam um processo específico de adsorção são exemplificadas na Figura 4.



Figura 4: Representação esquemática das isotermas de adsorção



Fonte: CRINI et al., (2005)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por representarem processos que extraem quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido.

As isotermas convexas são denominadas desfavoráveis, devido à pequena capacidade de remoção em baixas concentrações e ao desenvolvimento de longas zonas de transferência de massa no leito. Isotermas desfavoráveis são raras, mas são importantes para descrever o processo de regeneração, isto é, a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável. A isoterma irreversível, caracterizada por um aumento inicial muito abrupto, traduz uma elevada afinidade do adsorvente para o soluto (MC CABE et al., 1985).

As isotermas são determinantes na seleção do material, uma vez que descrevem a forma como o adsorvato interage com o adsorvente. Com o intuito de aperfeiçoar um sistema de adsorção para remoção de corantes de soluções, é imprescindível estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio (DI BERNARDO et al., 2005).

As isotermas podem ser representadas por meio de modelos teóricos, empíricos ou pela combinação destes, que, através de equações, relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida. Os modelos de

Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em água ou em águas residuais (DI BERNARDO et al., 2005).

#### 2.4.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir está baseado na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única espécie, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918 ALLEN et al., 2003). No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 1 (HO et al., 2002):

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $Q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente,  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção. Os valores de  $K_L$  e  $Q_{\text{max}}$  podem ser determinados experimentalmente ao se construir um gráfico contendo  $1/C_e$  em abcissas e  $1/q_e$  em ordenadas (DI BERNARDO et al., 2005).

#### 2.4.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas. Trata-se de uma equação exponencial e, por isso, assume-se que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; WEBER et al., 1972). A Equação 2 representa esse modelo:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ];  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n_F$  é o expoente de Freundlich que dá uma ideia da afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional) (MC KAY et al., 1980).

Para valores fixos de  $C_e$  e de  $1/n_F$ ,  $q_e$  será tanto maior quanto maior for  $K_F$  e, para valores fixos de  $K_F$  e de  $C_e$ , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor o valor de  $1/n_F$ . Para valores de  $1/n_F$  muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de  $C_e$  e a isoterma de adsorção aproxima da horizontal, com  $q_e$  aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se o valor de  $1/n_F$  for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com  $q_e$  variando significativamente para pequenas variações de  $C_e$ . Na saturação,  $q_e$  se torna constante, independente do aumento de  $C_e$ , de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada (DI BERNARDO et al., 2005).

Através do estudo de qual isoterma de adsorção, Langmuir ou Freundlich, representa melhor o processo de adsorção entre o farelo da casca de pinhão, sem tratamento e modificado quimicamente, e os contaminantes estudados, pode-se buscar uma possível aplicação no tratamento de efluentes industriais.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a potencialidade do farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratado quimicamente, para serem utilizadas no processo de adsorção, dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e também pelo corante azul de metileno, buscando uma possível aplicação para o tratamento de efluentes industriais por adsorção.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar e otimizar um pré-tratamento no farelo das cascas de pinhão;
- Realizar a caracterização do farelo das cascas de pinhão por espectroscopia de infravermelho, difração de raio-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons (FEG) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com e sem o pré-tratamentos;
- Avaliar a capacidade de adsorção do farelo das cascas de pinhão, pré-tratadas e sem tratamento, quanto à remoção dos íons metálicos de Cu, Pb e do corante azul de metileno em sistemas de monocomponentes;
- Novos experimentos para melhor elucidar o processo de adsorção com os farelos das cascas de pinhão sem tratamento, tratada com NaOH e também com Ácido Cítrico;
- Realizar um planejamento fatorial estatístico para otimizar o processo de adsorção;
- Estudar o mecanismo envolvido nos processos de adsorção com base em estudos cinéticos e de equilíbrio, através da determinação das isotermas de adsorção;

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1.1 Limpeza e Acomodação das Cascas

Inicialmente os pinhões adquiridos de fonte comercial na região de Ponta Grossa foram cozidos e separados das cascas, as quais foram inspecionadas uma a uma para a remoção de possíveis restos dos frutos que permaneceram presos a casca. Posteriormente as cascas foram lavadas com água corrente, para remoção dos pequenos pedaços dos frutos que por ventura ainda estavam presentes e em seguida lavadas com água destilada. As cascas então foram secas em uma estufa a 70 °C por aproximadamente 48 horas, até que as mesmas ficassem com um aspecto quebradiço. Após a secagem das cascas as mesmas foram trituradas em um processador e peneiradas em uma peneira de 1 mm de malha. Com as cascas devidamente trituradas as mesmas foram acondicionadas em frascos previamente lavados e secos para posterior utilização no decorrer do trabalho.

#### 4.1.2 Pré-tratamento das Cascas

Para este trabalho realizou-se dois pré-tratamentos distintos nas cascas de pinhão, visando proporcionar modificações químicas para aumentar a eficiência de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e do corante azul de metileno. Como pode ser observado na Figura 5 apresentada pelo organograma dos dois pré-tratamentos.

##### 4.1.2.1 Pré-tratamento 1 ( $\text{HNO}_3$ + EDTA)

O pré-tratamento 1 foi dividido em duas etapas, em ambas as etapas na proporção de 1,0 grama do farelo da casca de pinhão. Primeiramente para 1,0 grama das cascas foram adicionadas 25 mL de  $\text{HNO}_3$  6,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e agitadas em um agitador magnético por 4 horas, posteriormente as cascas de pinhão foram filtrada a vácuo em papel filtro azul (Gramatura: 80g/m<sup>2</sup>; Porosidade: 2,0 micras) para a remoção da solução de  $\text{HNO}_3$ , ainda sobre o papel filtro as cascas foram lavadas com 20 mL de

H<sub>2</sub>O ultrapura para remoção total do HNO<sub>3</sub>, e dispostas para secagem a 70 °C em estufa por 8 horas para a próxima etapa (KARNITZ *et al.*, 2009).

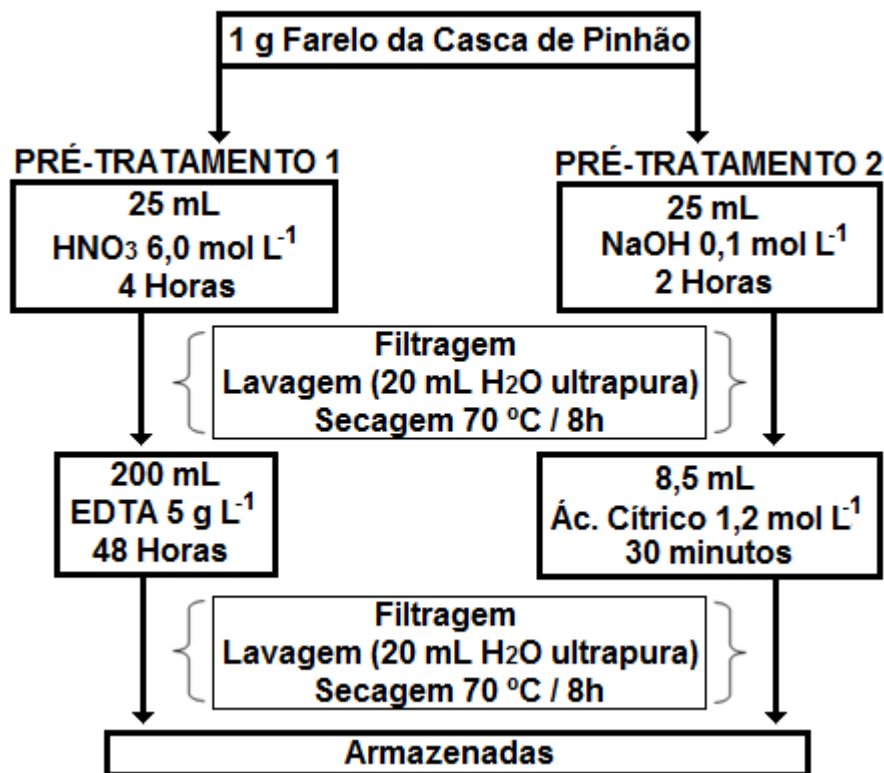
Na etapa seguinte 1,0 grama das cascas secas na primeira etapa foram adicionadas 200 mL da solução de EDTA 5 g L<sup>-1</sup> e agitadas em um agitador magnético por 48 horas, posteriormente as cascas de pinhão foram filtradas a vácuo em papel filtro azul para a remoção da solução de EDTA, ainda sobre o papel filtro as cascas foram lavadas com 20 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura para remoção total do EDTA, posteriormente foram dispostas para secagem a 70 °C em estufa por 8 horas e armazenadas (KARNITZ *et al.*, 2009)

#### 4.1.2.2 Pré-tratamento 2 (NaOH + ácido cítrico)

O pré-tratamento 2 também foi dividido em duas etapas, em ambas as etapas na proporção de 1,0 grama do farelo das cascas de pinhão. Primeiramente para 1,0 grama das cascas foram adicionadas 25 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e agitadas em um agitador magnético por 2 horas, posteriormente as cascas de pinhão foram filtradas a vácuo em papel filtro azul para a remoção da solução de NaOH, ainda sobre o papel filtro as cascas foram lavadas com 20 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura para remoção total do NaOH, e dispostas para secagem a 70 °C em estufa por 8 horas para a próxima etapa (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Em seguida 1,0 grama das cascas secas na primeira etapa foram adicionadas 8,5 mL da solução de Ácido Cítrico 1,2 mol L<sup>-1</sup> e agitadas em um agitador magnético por 30 minutos, posteriormente as cascas de pinhão foram filtradas a vácuo em papel filtro azul para a remoção da solução de Ácido Cítrico, ainda sobre o papel filtro as cascas foram lavadas com 20 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura para remoção total do Ácido Cítrico, posteriormente foram dispostas para secagem a 70 °C em estufa por 8 horas e armazenadas (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Figura 5: Organograma representativo para os dois pré-tratamentos nas cascas de pinhão previamente limpas, secas e trituradas.



Fonte: O autor.

#### 4.1.3 Caracterização do Farelo das Cascas de Pinhão

Para a caracterização das cascas de pinhão antes, durante e após os pré-tratamentos foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho, difração de raio X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons (FEG) e espectrometria por dispersão de energia (EDS).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizou-se um espectrofotômetro IRPrestige-21 com acessório de refletância difusa, DRS-8000 da Shimadzu, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , realizando-se 100 varreduras. Para a análise, foram preparadas pastilhas (100 mg e  $5\text{ cm}^2$  de área) contendo 1% de adsorvente e 99% de KBr. As amostras do farelo da casca de pinhão, previamente secos em estufa, foram misturados em um gral de ágata e prensados a

7 ton cm<sup>-2</sup>. As pastilhas foram introduzidas no porta-amostras e analisadas na região do infravermelho, à temperatura ambiente (PAVIA, 2001).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo, Ultima IV, com varredura de 6 a 100° e velocidade de varredura de 4° min<sup>-1</sup>.

As imagens do farelo da casca de pinhão foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura com feixe de elétrons (FEG) modelo Mira 3 da Tescan equipado com sistemas de EBSD e de micro-análise EDS.

A análise de termogravimetria foi realizada em um equipamento da Shimadzu sobre responsabilidade do Prof Dr. Egon Schnitzler do departamento de engenharia de alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa. A análise termogravimétrica foi realizada em ar sintético com taxa de 100 mL min<sup>-1</sup> com amplitude térmica variando da temperatura ambiente até 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Com exceção da análise termogravimétrica, todas as demais análises de caracterização foram realizadas pelo Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) localizado na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

#### 4.1.4 Testes de Adsorção para o Cu<sup>2+</sup> com o Farelo das Cascas de Pinhão

Para os ensaios preliminares de adsorção com Cu<sup>2+</sup> pesou-se 0,5 g das cascas de pinhão antes, durante e após os pré-tratamentos onde cada amostra das cascas de pinhão foram adicionados, em um béquer de 50 mL, 25 mL das soluções de Cu<sup>2+</sup> nas concentrações de 0,0; 20,0; 40,0 e 60,0 µg mL<sup>-1</sup>. Para a preparação das soluções de Cu<sup>2+</sup> utilizou-se água ultrapura e o sal sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) levando em consideração para fazer as soluções apenas a massa do Cu<sup>2+</sup>. O béquer com as cascas e as soluções de Cu<sup>2+</sup> foram agitadas em um agitador magnético por 6 horas, posteriormente soluções as foram filtradas a vácuo em papel filtro azul para a remoção das cascas de pinhão e coleta da solução de Cu<sup>2+</sup>, em seguida as soluções foram analisadas pelo equipamento de espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) ( $\lambda_{Cu} = 324,8$  nm) modelo AA240FS da Varian localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) (LIMA et al., 2007).



#### 4.1.5 Potencial de Carga Zero

O potencial de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema de batelada. Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 0,1 g do adsorvente e 25 mL de solução de NaCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com valores de pH ajustados de 1 a 11 com soluções de NaOH e HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . As misturas foram agitadas em temperatura ambiente por seis horas. Após, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e realizou-se a medida do pH final das soluções (SMICIKLAS et al., 2000).

#### 4.1.6 Planejamento Fatorial

##### 4.1.6.1 Planejamento do farelo da casca de pinhão com o $\text{Cu}^{2+}$ e o $\text{Pb}^{2+}$

Realizou-se um planejamento fatorial para as amostras de cascas obtidas, mantendo constante a massa de casca de pinhão (0,1 g), o volume de solução (25 mL) e o tipo de agitação (mecânica). As variáveis estudadas foram apenas o tempo e a concentração dos metais, tanto para o  $\text{Cu}^{2+}$  como para o  $\text{Pb}^{2+}$ .

Para o  $\text{Cu}^{2+}$  realizou-se um experimento  $2^2$  com triplicata no ponto central, onde os máximos e mínimos foram para variável tempo ((-)1 h/ (+)6 h) e para a concentração ((-)10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  / (+) 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), sendo então o ponto central com ((0)3 h) para o tempo e ((0) 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) para a concentração. Para a realização das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizou-se água ultrapura e o sal sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Já para  $\text{Pb}^{2+}$  realizou-se um experimento  $2^2$  em triplicata, onde os máximos e mínimos foram para variável tempo ((-)1 h/ (+)6 h) e para a concentração ((-)10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  / (+) 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Sendo que para o  $\text{Pb}^{2+}$  foram adicionados 5% de  $\text{HNO}_3$  para o mesmo se apresentar na forma de íon. Para a realização das soluções de  $\text{Pb}^{2+}$  utilizou-se água ultrapura e o sal de nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

Após o tempo do processo de adsorção as cascas de pinhão foram filtradas separadamente a vácuo em papel filtro azul para a remoção do adsorvente e coleta das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , em seguida as soluções de maior concentração (1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) em ambos os metais foram realizadas diluições para leitura no equipamento de

espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) ( $\lambda_{\text{Cu}} = 324,8 \text{ nm}$ ) ( $\lambda_{\text{Pb}} = 283,3 \text{ nm}$ ).

Os resultados obtidos foram então multiplicados pelo fator de diluição, realizados os cálculos da diferença de concentração antes e depois do processo de adsorção, plotados no software STATISTIC 7.0 e realizou-se as análises dos dados fornecidos pelo software.

Tabela 4: Planejamento fatorial pra  $\text{Cu}^{2+}$ .

|   | Tempo |         | Concentração             |                            |
|---|-------|---------|--------------------------|----------------------------|
|   | (-)   | (+)     | (-)                      | (+)                        |
|   | 1hora | 6 horas | $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ | $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ |
| 1 |       | +       |                          | +                          |
| 2 |       | -       |                          | +                          |
| 3 |       | +       |                          | -                          |
| 4 |       | -       |                          | -                          |
| 5 |       | 0       |                          | 0                          |
| 6 |       | 0       |                          | 0                          |
| 7 |       | 0       |                          | 0                          |

Tabela 5: Planejamento fatorial pra  $\text{Pb}^{2+}$ .

|   | Tempo |         | Concentração             |                            |
|---|-------|---------|--------------------------|----------------------------|
|   | (-)   | (+)     | (-)                      | (+)                        |
|   | 1hora | 6 horas | $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ | $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ |
| 1 |       | +       |                          | +                          |
| 2 |       | -       |                          | +                          |
| 3 |       | +       |                          | -                          |
| 4 |       | -       |                          | -                          |

#### 4.1.6.2 Planejamento do farelo da casca de pinhão com o azul de metileno

Primeiramente para realizar o planejamento fatorial envolvendo o corante, realizou-se a construção da curva analítica do corante azul de metileno, preparando-se em triplicata soluções nas seguintes concentrações 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Em seguida foram realizadas leituras das absorvâncias das mesmas em um espectrofotômetro Digital UV-5100 Marca Metash no comprimento de onda ( $\lambda = 665 \text{ nm}$ ), para posteriormente serem plotadas num gráfico para a construção da curva analítica.

Realizou-se o planejamento fatorial para as amostras de cascas obtidas, mantendo constante a massa de casca de pinhão (0,1 g), o volume de solução (25 mL) e o tipo de agitação (mecânica). As variáveis estudadas foram apenas o tempo e a concentração do azul de metileno.

Realizou-se um experimento  $2^2$  em triplicata, onde os máximos e mínimos foram, para variável tempo ((-)1 h/ (+)6 h) e para a concentração do corante ((-)50  $\mu\text{g mL}^{-1}$  / (+) 500  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Após o termino do processo de adsorção do corante as soluções foram separadas das amostras de cascas de pinhão em uma macro centrífuga COLEMAN 90-1 a 5.000 rpm por 3 minutos. O sobrenadante foi coletado para posteriores análises.

Para as soluções mais concentradas também foram realizadas diluições para que as concentrações das soluções apresentassem entre as concentrações da curva analítica ( $\sim 5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Em seguida foram realizadas leituras das absorvâncias das mesmas em um espectrofotômetro Digital UV-5100 Marca Metash no comprimento de onda ( $\lambda = 665 \text{ nm}$ ).

Os resultados obtidos foram então multiplicados pelo fator de diluição, realizados os cálculos da diferença de concentração antes e depois do processo de adsorção, plotados no software STATISTIC 7.0 e realizou-se as análises dos dados fornecidos pelo software.

Tabela 6: Planejamento fatorial para o Azul de Metileno.

|   | Tempo  |         | Concentração             |                           |
|---|--------|---------|--------------------------|---------------------------|
|   | (-)    | (+)     | (-)                      | (+)                       |
|   | 1 hora | 6 horas | 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ | 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ |
| 1 |        | +       |                          | +                         |
| 2 |        | -       |                          | +                         |
| 3 |        | +       |                          | -                         |
| 4 |        | -       |                          | -                         |

#### 4.1.7 Determinação da Isoterma de Adsorção

##### 4.1.7.1 Determinação da isoterma de adsorção com $\text{Cu}^{2+}$

Primeiramente para a determinação da isoterma de adsorção para o  $\text{Cu}^{2+}$ , realizou-se uma curva de calibração para o metal nas concentrações de 8, 23, 37 e 53  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , para realizar a quantificação de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução pelo espectrofotômetro de absorção atômica em chama.

Para a determinação das isotermas de adsorção envolvendo o  $\text{Cu}^{2+}$  foram preparadas soluções, utilizando-se água ultrapura e o sal sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), nas concentrações de 10,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0; 750,0 e 1000,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Foram então pesados 0,1 g das amostras do farelo das cascas de pinhão em um béquer de 100 mL, adicionados 25 mL das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  e colocadas em agitação mecânica por uma hora. Posteriormente as cascas de pinhão foram filtradas a vácuo em papel filtro azul para a remoção e coleta da solução de  $\text{Cu}^{2+}$ , em seguida realizou-se as diluições das soluções para que apresentassem entre as concentrações da curva analítica ( $\sim 30 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e as mesmas foram analisadas pelo equipamento de espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS).

Os resultados obtidos foram então multiplicados pelo fator de diluição, realizados os cálculos para a construção a isoterma de adsorção.

#### 4.1.7.2 Determinação da isoterma de adsorção para azul de metileno

Para a determinação das isotermas de adsorção envolvendo o azul de metileno foram preparadas soluções, utilizando-se água ultrapura e o corante, nas concentrações de 100,0; 200,0; 300,0; 400,0; 500,0; 600,0; 700,0 e 800,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Foram então pesados 0,1 g das amostras do farelo das cascas de pinhão em um béquer de 100 mL, adicionados 25 mL das soluções de azul de metileno e colocadas em agitação mecânica por uma hora.

Após o termino do processo de adsorção do corante as soluções foram separadas das cascas em uma macro centrífuga COLEMAN 90-1 a 5.000 rpm por 3 minutos. O sobrenadante foi coletado para posteriores análises.

Para as soluções mais concentradas também foram realizadas diluições para que as concentrações das soluções apresentassem entre as concentrações da curva analítica ( $\sim 5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), já citada anteriormente.

Em seguida foram realizadas leituras das absorvâncias das mesmas em um espectrofotômetro Digital UV-5100 Marca Metash no comprimento de onda ( $\lambda = 665 \text{ nm}$ ).

Os resultados obtidos foram então multiplicados pelo fator de diluição, realizados os cálculos para a construção a isoterma de adsorção.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após então a limpeza e secagem, as cascas foram devidamente trituradas e acondicionadas em frascos previamente lavados e secos para posterior utilização no decorrer do trabalho, seja o farelo das cascas de pinhão sem tratamento ou tratada como mostram os itens a seguir.

### 5.1 PRÉ-TRATAMENTOS NO FARELO DA CASCA DE PINHÃO

Os dois pré-tratamentos aos quais os farelos da casca de pinhão foram submetidos, foram baseados em diferentes metodologias descritas na literatura para outros tipos biomassa. O primeiro pré-tratamento utilizando  $\text{HNO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  e EDTA 5 mg  $\text{L}^{-1}$  foi realizado em amostras de bagaço de cana de açúcar (KARNITZ et al., 2009), e o segundo pré-tratamento utilizando NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e ácido Cítrico 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  foi realizado em amostras de serragem da madeira Paraju (RODRIGUES et al., 2006).

Os dois pré-tratamentos realizados inicialmente tiveram como objetivo potencializar alguns grupamentos funcionais presentes na composição da biomassa do farelo da casca de pinhão, visando o aumento da eficiência do processo de adsorção. Onde inicialmente os reagentes  $\text{HNO}_3$  e NaOH possuem a função de limpeza da biomassa, removendo alguns possíveis metais e também atuando na despigmentação da amostra de casca de pinhão. Já os agentes EDTA e ácido cítrico, que foram adicionados posteriormente em cada tratamento, possuem a função de potencializar a adsorção de íons metálicos, pois ambos são agentes complexantes fortes.

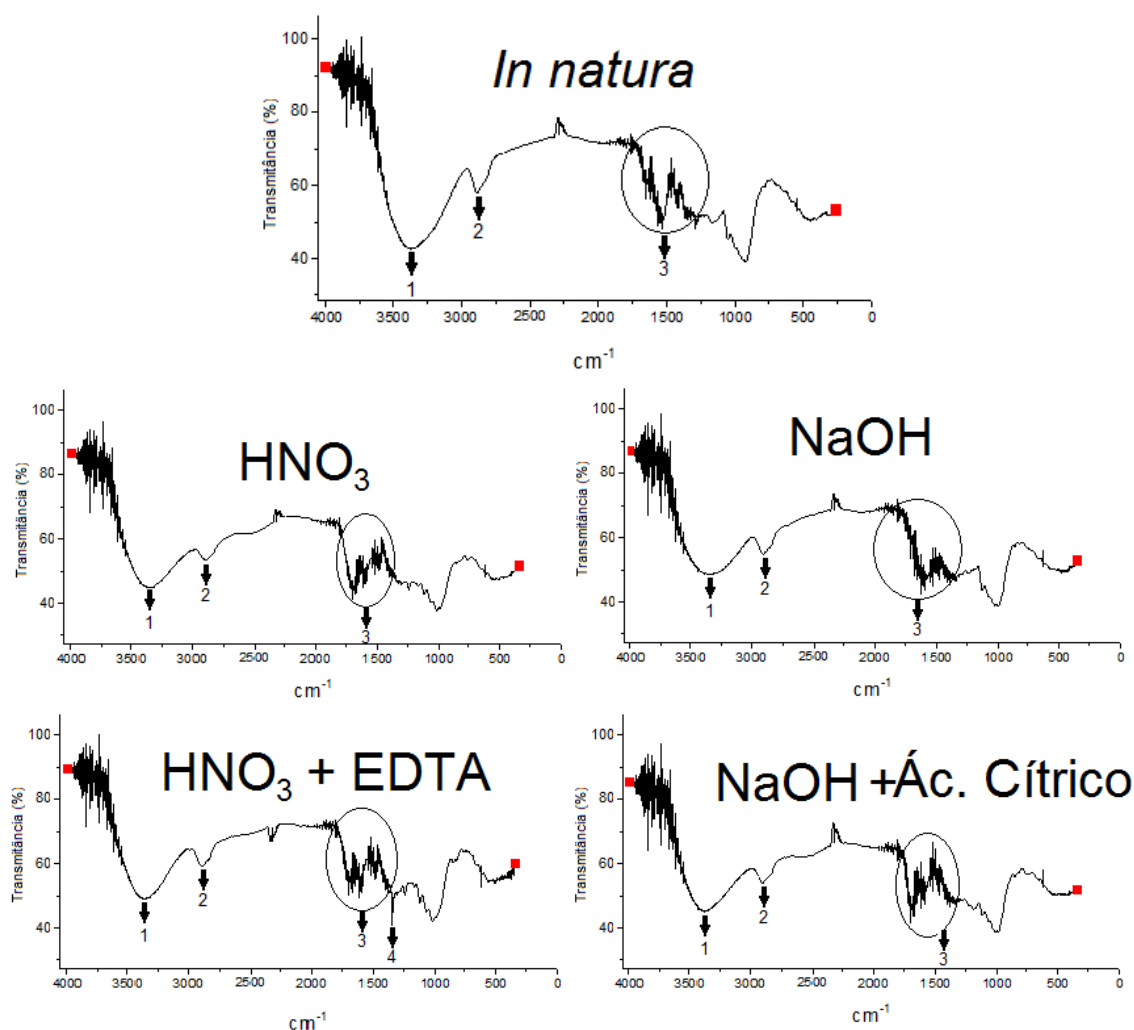
### 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO FARELO DAS CASCAS DE PINHÃO

Os espectros dos farelos das cascas de pinhão referentes a análise de infravermelho estão apresentados na Figura 6, na qual observa-se um mesmo perfil para os 5 espectros obtidos, condizentes com os encontrados na literatura referente a celulose (LIMA et al., 2006). A banda indicada pelo número 1, observada entre 3500 e 2920  $\text{cm}^{-1}$ , representa o estiramento da ligação O-H associada a grupos  $-\text{CH}_2-$ , e pode ser atribuído ao carbono 6 das unidades de glucose, bem como a outros

compostos presentes na biomassa do farelo da casca de pinhão tais como compostos fenólicos, taninos (PERALTA et al., 2016). Os demais carbonos da glucose, todos C-H, podem ser observados na banda em torno de  $2850\text{ cm}^{-1}$ , indicada pelo número 2. O conjunto de sinais indicados pelo número 3, entre  $1750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  não estão bem resolvidos, mas podem ser atribuídos ao estiramento da ligação C-C do anel piranosídico da glucose. Entretanto, por se tratar de uma amostra natural, podem ocorrer sobreposições com as cadeias de outros compostos, tais como os anéis aromáticos presentes nos taninos por exemplo (PERALTA et al., 2016). A banda indicada pelo número 4 em  $1370\text{ cm}^{-1}$ , observada somente no espectro da casca de pinhão tratada com  $\text{HNO}_3$  e EDTA, pode ser atribuída a ligação C-N presente no agente complexante EDTA utilizado no pré-tratamento 1 (CONDENUNSI et al., 2004).

Através das análises de infravermelho nas amostras de casca de pinhão nota-se, que a estrutura da celulose em ambos os pré-tratamentos permaneceram praticamente inalteradas. Apenas algumas modificações nas bandas, principalmente na região entre  $1750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , foram observadas. Entretanto essas alterações não caracterizam uma modificação estrutural na estrutura da celulose

Figura 6: Espectro de infravermelho das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.



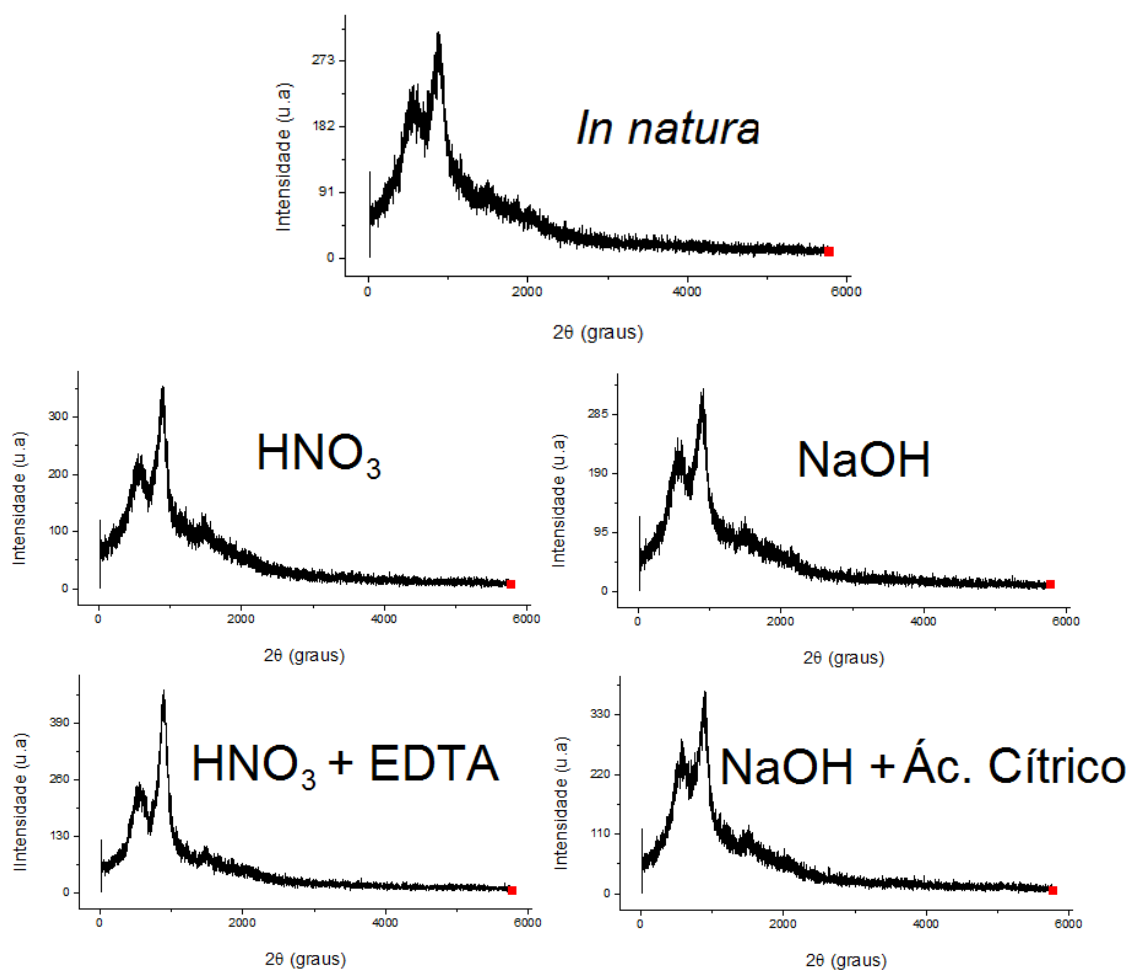
Os difratogramas de raio-X mostrados na Figura 7 também apresentam estrutura semelhante a encontradas na literatura referente a celulose, no qual apresentam dois picos nítidos que representam os ângulos de difração da estrutura próximos aos seguintes ângulos de difração 23° (plano 002) e 17° (plano 101) (TASKER et al. 1994). Entretanto, os pré-tratamentos não proporcionaram nenhuma mudança dos picos ou o aparecimento de outros novos. Como a celulose possui uma estrutura amorfa, ou seja, não apresenta cristalinidade o difratograma não é bem definido, apresentando então pequenas arranhaduras ao longo dos ângulos de difração.

Os pré-tratamentos não tiveram grande influência no que diz respeito a modificar a estrutura da celulose pois em ambos difratogramas permaneceram semelhantes



com ângulos de difração próximos a  $23^\circ$  e  $17^\circ$ , entretanto como os pré-tratamentos envolvem diferentes reagentes e procedimentos experimentais, houve um pequeno desvio nos ângulos de difração, mas não o suficiente para caracterizar-se como uma mudança na estrutura da celulose.

Figura 7: Difratoograma de raio-X das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.

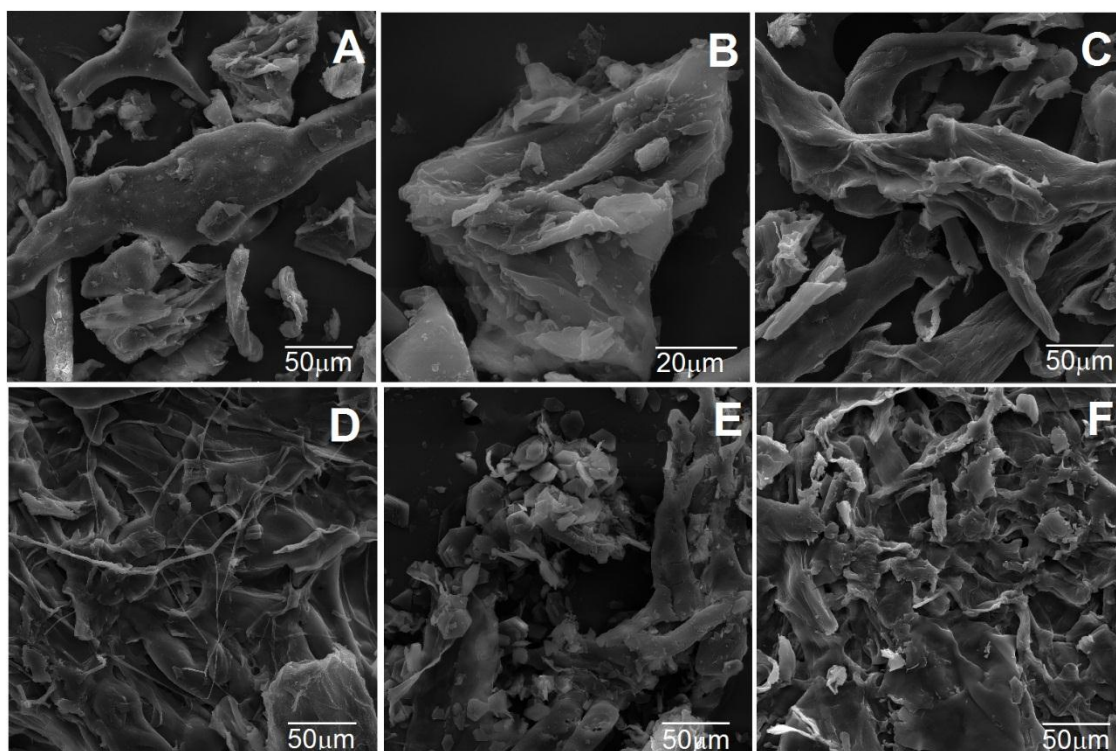


As imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura com feixe de elétrons (FEG) estão apresentados na Figura 8, na qual observa-se que, com exceção da imagem B que está com aumento de 1500x, as demais imagens estão com o mesmo aumento de 500x.

As imagens A e B tratam-se do farelo da casca de pinhão sem tratamento, observa-se que sem nenhum tratamento a casca já apresenta uma superfície rugosa o que favorece o processo de adsorção, pois quanto maior a rugosidade do material maior será a área superficial para que ocorra o processo de adsorção. Pode-se

constatar também que a superfície não apresenta forma definida, como já era esperado por se tratar de celulose, apresentando várias irregularidades. A imagem C refere-se ao farelo da casca pré-tratada com  $\text{HNO}_3$ , onde nota-se que houve uma diminuição na rugosidade das cascas de pinhão comparada com as imagens A e B, já na imagem D, referente ao farelo pré-tratado com  $\text{NaOH}$ , observa-se que houve um aumento da rugosidade na estrutura da celulose. A imagem E referente a casca de pinhão, que passou pelo pré-tratamento 1 completo com  $\text{HNO}_3$  e EDTA, observa-se que há uma certa rugosidade na casca, entretanto é menor que a apresentada na imagem F que trata-se da casca pré-tratada com  $\text{NaOH}$  e ácido cítrico. Este fator da rugosidade pode possuir grande influência no processo de adsorção, pois quanto maior a rugosidade mais contaminantes poderão adsorver na superfície do farelo das cascas de pinhão.

Figura 8: Imagens obtidas através do FEG das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.



Imagens: A) Sem tratamento, 500x; B) Sem tratamento, 1.500x; C)  $\text{HNO}_3$  6,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , 500x; D)  $\text{NaOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , 500x; E)  $\text{HNO}_3$  6,0 mol  $\text{L}^{-1}$  + EDTA 5 mg  $\text{L}^{-1}$ , 500x; F)  $\text{NaOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  + Ácido Cítrico 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , 500x.

As porcentagens elementares obtidas através da análise de espectrometria por dispersão de energia (EDS) estão representadas na Tabela 7.

Tabela 7: Porcentagem da composição elementar das diferentes amostras de farelo da casca de pinhão, antes e após tratamentos químicos.

| AMOSTRA                     | Porcentagem elementar (%) |          |          |       |
|-----------------------------|---------------------------|----------|----------|-------|
|                             | Carbono                   | Oxigênio | Potássio | Sódio |
| <b>Sem tratamento</b>       | 76,45                     | 22,39    | 1,16     | -     |
| <b>HNO<sub>3</sub></b>      | 75,57                     | 23,45    | -        | 0,98  |
| <b>HNO<sub>3</sub>+EDTA</b> | 76,75                     | 22,16    | -        | 1,09  |
| <b>NaOH</b>                 | 69,75                     | 26,21    | 1,19     | 2,85  |
| <b>NaOH+Á. Cítrico</b>      | 72,19                     | 27,32    | -        | 0,49  |

Nota-se, em todas as amostras de farelo das cascas de pinhão, majoritariamente a presença de carbono e o oxigênio, pois são ambos os principais elementos constituintes da estrutura da celulose e outros compostos presentes na composição da biomassa do farelo da casca de pinhão. As quantidades de potássio e sódio nas amostras de casca de pinhão são praticamente insignificantes caracterizando componentes minoritários na forma de sais e também algum resíduo de sódio oriundo após o tratamento do farelo da casca com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

O principal resultado que pode-se perceber através da análise de EDS é que não há contaminação de nenhuma espécie metálica interferente na composição da biomassa da casca de pinhão, ou seja, não há íons metálicos que possam se dessorver da casca e ficar em solução no processo de adsorção, causando uma contaminação indesejada para o trabalho em questão.

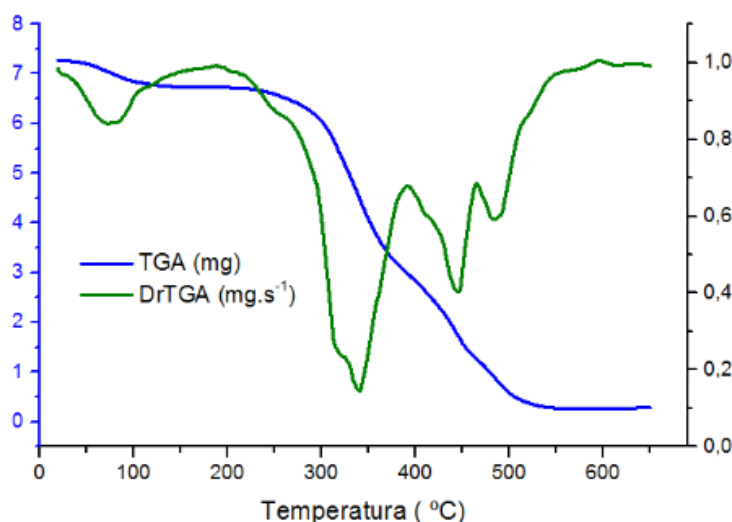
A análise de termogravimetria foi realizada apenas para o farelo da casca de pinhão sem tratamento, no qual o termograma obtido está apresentado na Figura 9 a seguir.

Através da primeira derivada da termogravimetria observa-se uma perda de massa próxima a 100 °C que caracteriza a evaporação da água presente na amostra do farelo da casca de pinhão. Já a perda de massa acentuada entre 270-370 °C está relacionada com o principal processo de decomposição térmica atribuído à decomposição das fibras de celulose. Já os outros dois picos de perda de massa em

aproximadamente 450 °C e 500 °C são referentes a outros compostos que são mais estáveis termicamente e precisam de mais energia para serem degradadas, como por exemplo a lignina que são macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas e sua decomposição térmica ocorre em ampla faixa de temperatura, a partir de 100 °C, até temperaturas próximas a 900 °C, podendo ser considerada um conjunto de várias reações paralelas (MÜLLER-HAGEDORN *et al.*, 2003).

A análise de termogravimetria foi realizada para verificar a estabilidade térmica do farelo da casca de pinhão, e para posteriores estudos considerando a possibilidade de utilizar a cinza como carvão ativado, entretanto estes estudos não estão demonstrados no presente trabalho.

Figura 9: Curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada da TG (DTG) para a decomposição térmica do farelo da casca de pinhão.



Com todas as amostras de casca de pinhão caracterizadas através de análises físico-químicas nota-se que não houve uma mudança significativa em cada uma das etapas dos pré-tratamentos.

Sendo as amostras bem semelhantes testou-se então a capacidade de adsorção de cada uma delas em um estudo prévio com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , como descrito no item a seguir.

### 5.3 TESTES DE ADSORÇÃO PARA O $\text{Cu}^{2+}$ COM OS FARELOS DAS CASCAS DE PINHÃO

Para os ensaios de adsorção utilizou-se 0,5 g do farelo das cascas de pinhão com e sem os pré-tratamentos, as quais foram adicionadas, 25 mL das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  nas concentrações de 0,0; 20,0; 40,0 e 60,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e mantidas sob agitação magnética por 6 horas. Posteriormente as amostras foram filtradas e as soluções submetidas a análise por espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS), obtendo-se os resultados que são apresentados na Figura 10 e na Tabela 8, a seguir. Desta forma pode-se verificar uma diferença entre as concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  iniciais e após a encubação com as diferentes amostras do farelo das cascas de pinhão.

Figura 10: Gráfico da remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  por adsorção nas amostras do farelo das cascas de pinhão, antes e após tratamentos químicos.

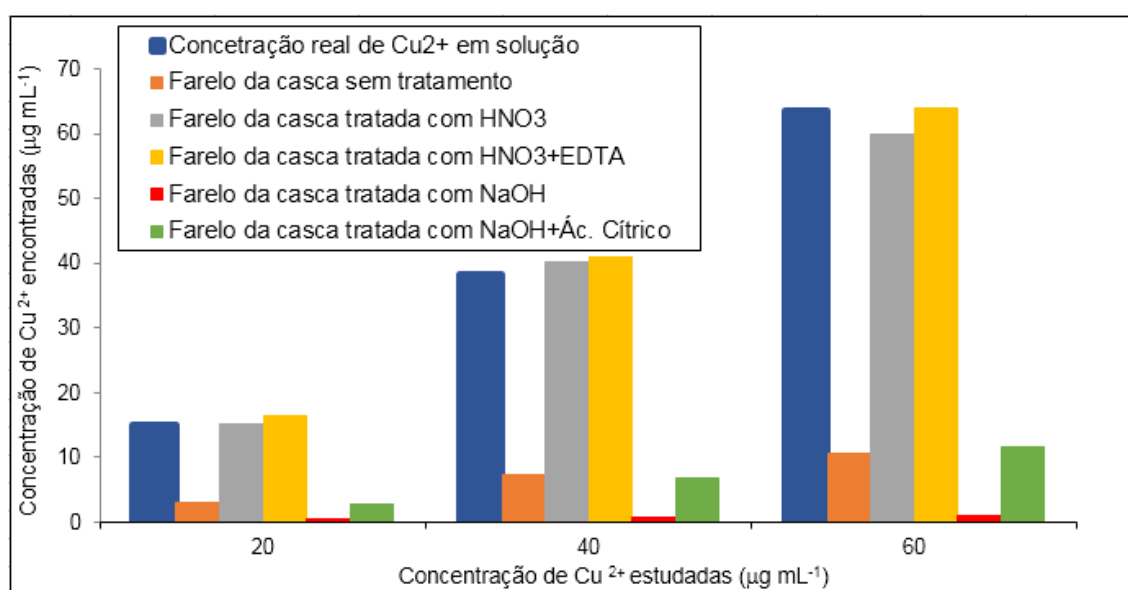


Tabela 8: Porcentagem da remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras do farelo das cascas de pinhão, antes e após tratamentos químicos.

| AMOSTRA  | Porcentagem de remoção para as<br>soluções de $\text{Cu}^{2+}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) |      |      |
|--|--|------|------|
|  | 20   | 40   | 60   |
| <b>Sem tratamento</b>                                | 81,8   | 81,6 | 83,1 |
| <b><math>\text{HNO}_3</math></b>                     | 4,6  | 0,5  | 5,7  |
| <b><math>\text{HNO}_3 + \text{EDTA}</math></b>       | 8,9  | 0,6  | 1,2  |
| <b><math>\text{NaOH}</math></b>                      | 97,3   | 98,2 | 98,4 |
| <b><math>\text{NaOH} + \text{Ác. Cítrico}</math></b> | 83,5   | 82,6 | 81,9 |

Os mesmos ensaios foram realizados com soluções de cobre de  $0,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ , no intuito de se verificar se realmente as amostras de casca de pinhão não apresentavam prévia contaminação com o analito de interesse. Assim, após a análise das soluções no espectrofotômetro por absorção atômica constatou-se que não havia contaminação em nenhuma das amostras da casca de pinhão, confirmando assim os resultados de EDS anteriormente discutidos.

Como observado na Tabela 8, a amostra de farelo da casca de pinhão tratada apenas com  $\text{NaOH}$  obteve os melhores resultados na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, entre todas as amostras testadas, com valores superiores a 97% de remoção para todas as diferentes concentrações, seguida pelas amostras de farelo das cascas que passaram pelo pré-tratamento 2 completo ( $\text{NaOH}$  e ácido cítrico) e o farelo da casca sem tratamento que obtiveram remoções equivalentes, cerca de 82%.

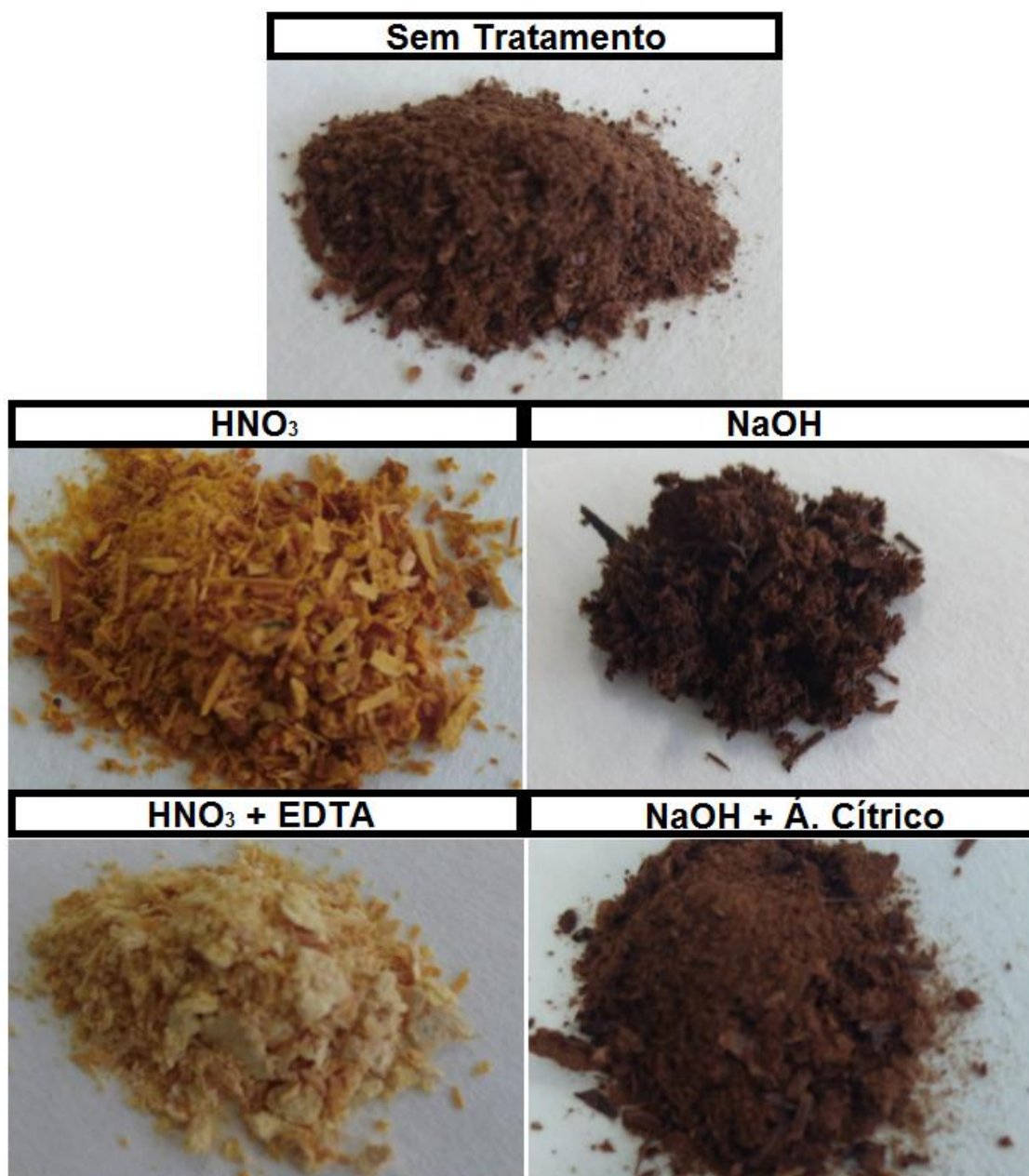
As amostras do farelo da casca de pinhão que passaram pelo pré-tratamento 1 ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{EDTA}$ ) obtiveram resultados insatisfatórios na remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , o que não era esperado pois como o  $\text{EDTA}$  é um agente quelante mais forte que o ácido cítrico, esperando-se assim que este tratamento resultasse em um melhor resultado, uma vez que a rugosidade aparente observada na Figura 8, que exerce grande influência na capacidade de adsorção, são semelhantes para os dois pré-tratamentos. Entretanto, uma das hipóteses que pode ser atribuída é que como o  $\text{EDTA}$  é um agente quelante mais forte ele esteja ligado a estrutura da celulose e não esteja disponível para ligar-se aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , uma vez que o espectro de infravermelho apresenta uma banda em  $1370 \text{ cm}^{-1}$  referente a ligação C-N presente no  $\text{EDTA}$ ,

podendo está banda, também ser somente um resíduo do tratamento. Entretanto, apenas com este espectro de infravermelho não é possível afirmar tal hipótese, necessitaria outras análises físico-químicas, como por exemplo CHN, não realizadas neste trabalho, para verificar se o EDTA está ligado a estrutura da celulose.

A outra hipótese é que como o pré-tratamento 1 utiliza volumes maiores de  $\text{HNO}_3$  e EDTA, e possui um tempo de agitação muito maior comparado ao pré-tratamento 2 (NaOH e ácido cítrico), os taninos presentes nas cascas do pré-tratamento 1 foram todos dissolvidos em solução e assim a casca perdeu algumas características. Segundo a literatura, apesar dos taninos não serem os responsáveis pela adsorção, a presença dos taninos e outros compostos em amostras de biomassa exerce grande influência na capacidade adsortiva do material, principalmente devido a grupos funcionais presentes na composição da biomassa que agem como sítios para que ocorra o processo de adsorção (PERALTA *et al.*, 2016). A lixiviação dos taninos nos farelos das cascas de pinhão pode ser observada na Figura 11, onde a coloração amarronzada do farelo da casca de pinhão é decorrente da presença dos taninos.



Figura 11: Aspecto físico das amostras de farelo da casca de pinhão antes e após os pré-tratamentos indicando a perda da coloração atribuída aos taninos.



Desta forma verificou-se então que o farelo das cascas de pinhão apresentou um excelente potencial para a remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  através do processo de adsorção em meio aquoso, especialmente o farelo da casca de pinhão pré-tratado somente com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , que obteve as melhores adsorções (remoção superior a 97% dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  presentes em solução) em todas as concentrações de cobre previamente estudadas, devido a provável maior quantidade de taninos presentes na composição da biomassa da casca.



As amostras de farelo da casca de pinhão que passaram pelo pré-tratamento 2 completo com NaOH e Ácido Cítrico, e o farelo da casca de pinhão sem tratamento também removeram consideravelmente os íons  $\text{Cu}^{2+}$  da solução, em taxas superiores a 80%. Desta forma deu-se continuidade a este trabalho apenas com estas três melhores amostras buscando realizar um planejamento fatorial para melhor entender e otimizar o processo de adsorção envolvido.

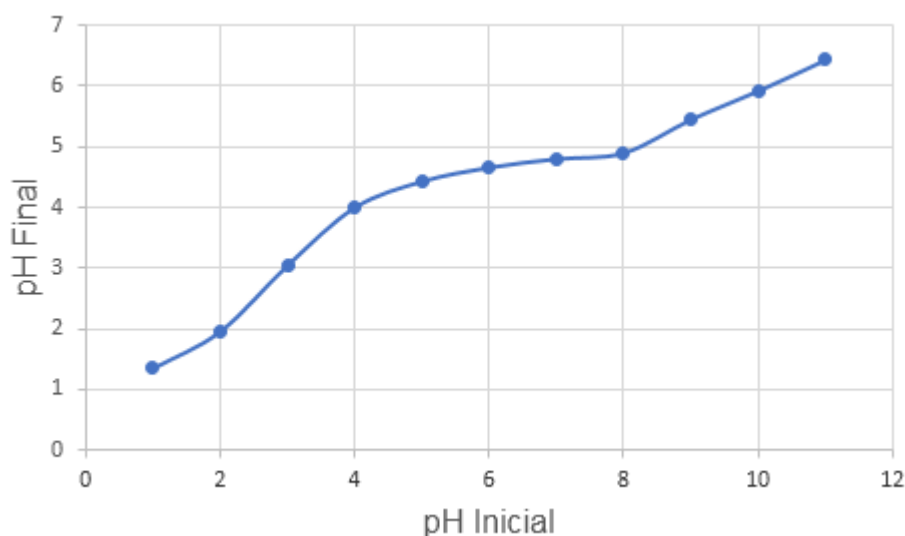
Já os farelos das cascas de pinhão que passaram pelo pré-tratamento 1 com  $\text{HNO}_3$  mais EDTA não apresentaram a adsorção esperada, sendo ínfima a quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  removidos da solução, como apresentado na Tabela 8, e foram deixadas de fora do segundo estudo envolvendo o planejamento fatorial.

Apesar das amostras de farelo da casca de pinhão apresentarem resultados promissores na remoção de metais, o processo de adsorção entre os íons e as amostras de casca pode ser influenciada por vários fatores, como por exemplo o pH das soluções, para isto realizou-se um experimento de potencial de carga zero e também observou a capacidade tamponante das amostras de casca de pinhão em soluções salinas.

#### 5.4 POTENCIAL DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema de batelada. Foram adicionados 0,1 g do farelo das casca de pinhão sem tratamento e 25 mL de solução de NaCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> com valores de pH ajustados de 1 a 11 com soluções de NaOH e HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente por seis horas. Após as amostras foram filtradas e realizou-se a medida do pH final das soluções. Em seguida foram plotadas no gráfico conforme mostra a Figura 12 a seguir.

Figura 12: Valores de pH inicial e final obtidos para o experimento de PCZ



O patamar na região de pH final 4,5 aproximadamente, caracteriza o efeito tampão da superfície, o qual foi considerado o PCZ do farelo da casca de pinhão. Assim podemos ter uma variação de pH, de 4 a 8 nas soluções estudadas inicialmente, que a casca de pinhão irá tamponar e manter o pH próximo a 4,5. Então a cada ensaio de adsorção com os farelos das cascas de pinhão foram medidos os valores de pH para verificação da capacidade tamponante.

## 5.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

### 5.5.1 Planejamento do Farelo da Casca de Pinhão com o $\text{Cu}^{2+}$

Para realizar o planejamento fatorial com o  $\text{Cu}^{2+}$  utilizou-se apenas as amostras de farelo da casca de pinhão sem tratamento e as tratadas com NaOH e ácido cítrico, que mostraram-se como potenciais adsorventes comparado com as amostras tratada com  $\text{HNO}_3$  e EDTA. Os experimentos foram realizados como mostra a Tabela 9 a seguir.

Tabela 9: Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  para as amostras de farelo de casca de pinhão sem tratamento e tratado com NaOH e ácido cítrico.

| Ensaio | Tempo (horas) |     | Concentração de $\text{Cu}^{2+}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) |      | Porcentagem de Remoção (%) |      |                   |
|--------|---------------|-----|--|------|----------------------------|------|-------------------|
|        | (-)           | (+) | (-)  | (+)  | Sem tratamento             | NaOH | NaOH + Á. Cítrico |
|        | 1             | 6   | 10   | 1000 |                            |      |                   |
| 1      |               | +   |  | +    | 16,7                       | 23,8 | 8,0               |
| 2      |               | -   |  | +    | 19,2                       | 26,8 | 14,1              |
| 3      |               | +   |  | -    | 75,8                       | 90,6 | 80,4              |
| 4      |               | -   |  | -    | 78,1                       | 82,7 | 71,1              |
| 5      |               | 0   |  | 0    | 63,8                       | 87,2 | 19,6              |
| 6      |               | 0   |  | 0    | 52,4                       | 82,6 | 1,8               |
| 7      |               | 0   |  | 0    | 55,3                       | 87,7 | 1,0               |

Após realizados os experimentos, os resultados de concentração de cobre determinados por absorção atômica, foram multiplicados pelo fator de diluição, 1 e 50 para as soluções de 10 e 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  respectivamente, permitindo assim determinar a diferença de concentração antes e depois do processo de adsorção. Estes dados foram então plotados no *software* STATISTIC 7.0, permitindo-se assim realizar as análises estatísticas dos dados obtidos, como pôde ser verificado na tabela de efeitos das variáveis estudadas, mostrada na Figura 13 para os resultados utilizando-se o farelo da casca de pinhão sem tratamento como adsorvente.

Figura 13: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão sem tratamento.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,93738; Adj:,87477 ;<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=35,05346<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|---|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor  | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(2) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.  | 51,6133  | 2,237775             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo  | -2,3828  | 5,920596             |      |   |                   |                   |
| (2)[Cu]   | -59,0340 | 5,920596             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2  | -0,1352  | 5,920596             |      |   |                   |                   |

Pode-se observar nesta tabela que o  $R^2$  obtido para este sistema (0,87477) não era o esperado para representar o modelo linear, onde o ideal seria um valor de  $R^2$  mais próximo a 1, entretanto estatisticamente um  $R^2$  de até 0,7 aceitável para descrever modelos lineares, nos quais as variáveis estudadas possuem relação linear uma com a outra.

O *software* STATISTIC 7.0 possui ferramentas que permitem que as variáveis que são significativas para o sistema estudado apresentem-se na cor vermelha.

Desta forma para o farelo da casca de pinhão sem tratamento observa-se que além da média que, sempre será significativa para os modelos estudados nesse trabalho, a variável concentração de cobre também foi significativa. Diferentemente da variável, tempo de agitação, e da interação de segunda ordem entre as duas variáveis estudadas que não são significativas para o sistema.

Observando os valores de efeito em módulo temos a concentração de cobre com maior efeito (59,0340), seguido pela variável tempo de agitação (2,3828) e a interação de segunda ordem das duas variáveis estudadas (0,1352).

O sinal que o *software* apresenta na frente do valor de efeito indica apenas que aquela variável estudada exerce maior interferência no sistema no nível alto, quando o sinal é positivo, ou no nível baixo, quando o sinal é negativo. Como pôde ser observado na Figura 13, os valores de efeito das variáveis tempo de agitação e concentração de cobre apresentam-se com valores negativos, o que significa que ambas exercem maior influência no nível baixo, ou seja, na concentração de cobre de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ , e tempo de agitação de 1 hora.

Assim, para o farelo da casca de pinhão sem tratamento pode-se atribuir, apenas observando os valores de efeito das variáveis que, não haverá diferença no processo de adsorção se deixarmos 1 hora ou 6 horas, pois a variável tempo não é significativa. Uma hipótese para que o tempo de agitação não seja significativo seria que as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento possuem grande velocidade adsorção, ou seja, em pouco tempo o farelo da casca de pinhão chega ao máximo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , assim não haverá diferença no processo de adsorção se deixarmos 1 ou 6 horas, pois todos os sítios no farelo para a remoção do íon já estarão ocupados. Outra hipótese seria que a quantidade de material do farelo da casca de pinhão utilizado no processo de adsorção foi muito elevada, assim os

poucos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução eram adsorvidos rapidamente pois, havia uma quantidade excessiva de material adsorvente.

Para a variável concentração de cobre quanto menor for a concentração do metal maior será a porcentagem de remoção pelo processo de adsorção, pois a variável concentração é significativa e apresenta-se com valor de efeito negativo. Uma explicação é que como a quantidade de material adsorvente é a mesma para ambas as concentrações, a quantidade sítios de remoção do íon na amostra de farelo da casca de pinhão é constante, assim, em concentrações baixas do metal poucos íons estão disponíveis em solução, pois estão adsorvidos. Já nas concentrações mais elevadas do metal há muitos íons em solução, pois todos os sítios de adsorção já estão sobrecarregados.

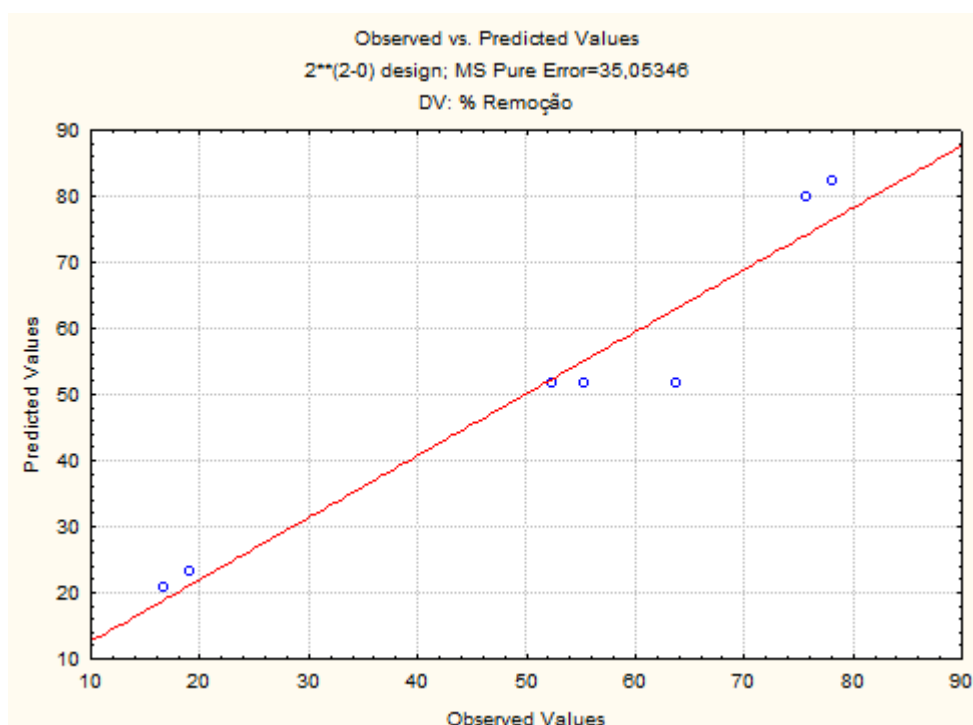
Ainda para o farelo da casca de pinhão sem tratamento podemos realizar no *software* uma tabela de análise de variância, como mostra a Figura 14.

Figura 14: Tabela de ANOVA obtida após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão sem tratamento.

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,93738; Adj:,87477<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=35,05346<br>DV: % Remoção |          |    |        |   |   |
|--|----------|----|--------|---|---|
| Factor   | SS       | df | MS     | F | p |
| (1)Tempo   | 5,678    | 1  |        |   |   |
| (2)[Cu]  | 3485,010 | 1  |        |   |   |
| 1 by 2   | 0,018    | 1  |        |   |   |
| Lack of Fit  | 163,065  | 1  |        |   |   |
| Pure Error   | 70,107   | 2  | 35,053 |   |   |
| Total SS   | 3723,878 | 6  |        |   |   |

Pode-se observar na tabela de ANOVA que novamente apenas a variável concentração de cobre é significativa para o sistema estudado. Entretanto, a análise prioritária para a tabela de ANOVA é que não houve falta de ajuste, ou seja, os resultados obtidos nos ensaios condizem uns com os outros, pois, o fator *lack of fit* (falta de ajuste) não é significativo, e também que o puro erro do sistema apesar de ser elevado (35,053) não é significativo para o sistema estudado. O que indica que este modelo estudado caracteriza-se como linear, como pode ser observado na Figura 15, onde representa os valores observados experimentalmente relativamente próximos a linha vermelha que representa os valores preditos pelo sistema.

Figura 15: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento obtidos após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$ .



As mesmas análises realizadas no software para o farelo da casca de pinhão sem tratamento também foram realizadas para os resultados da porcentagem de remoção, apresentados anteriormente na Tabela 9, obtidos para as amostras de farelo tratado com NaOH como mostram das Figuras 16, 17 e 18 a seguir.

Figura 16: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,71144; Adj.,42287 ;<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=7,676094<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|---|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor  | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(2) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.  | 68,7813  | 1,047179             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação  | 2,4069   | 2,770576             |      |   |                   |                   |
| (2)[Cu]   | -61,3754 | 2,770576             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2  | -5,4568  | 2,770576             |      |   |                   |                   |

Pode-se observar que o  $R^2$  do sistema (0,42287) não era o esperado para representar o modelo linear, onde estatisticamente é um  $R^2$  do sistema até 0,7 aceitável para descrever modelos lineares. Para melhorar um pouco o  $R^2$  do sistema podemos desconsiderar a interação de segunda ordem entre as variáveis tempo de agitação e concentração do cobre, como mostra a Figura 17.

Figura 17: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH, desconsiderando a interação de segunda ordem.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,70587; Adj.,5588 (S<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=7,676094<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|---|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor  | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(2) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.  | 68,7813  | 1,047179             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação  | 2,4069   | 2,770576             |      |   |                   |                   |
| (2)[Cu]   | -61,3754 | 2,770576             |      |   |                   |                   |

Apesar da ligeira melhora no  $R^2$  do sistema de 0,42287 para 0,5588, ainda não é aceitável para descrever um modelo linear, o que indica que para este sistema com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH o planejamento  $2^2$  simples não é mais aplicável, onde o ideal seria realizar um planejamento estrela para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH. Entretanto, os resultados obtidos para este experimento podem ser utilizados para realizar a análise estatística, na qual pode-se observar que os mesmos resultados de significância observados para o farelo da casca de pinhão sem tratamento também foram observados para o farelo tratado com NaOH. Onde apenas a variável concentração de cobre apresentou-se significativa, com valor de

efeito de (-61,3754) e o tempo de agitação não foi relevante para este sistema com valor de efeito de (2,4069).

Para melhor avaliar este sistema com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH realizamos a tabela de ANOVA, como mostra a Figura 18 a seguir.

Figura 18: Tabela de ANOVA obtida após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH.

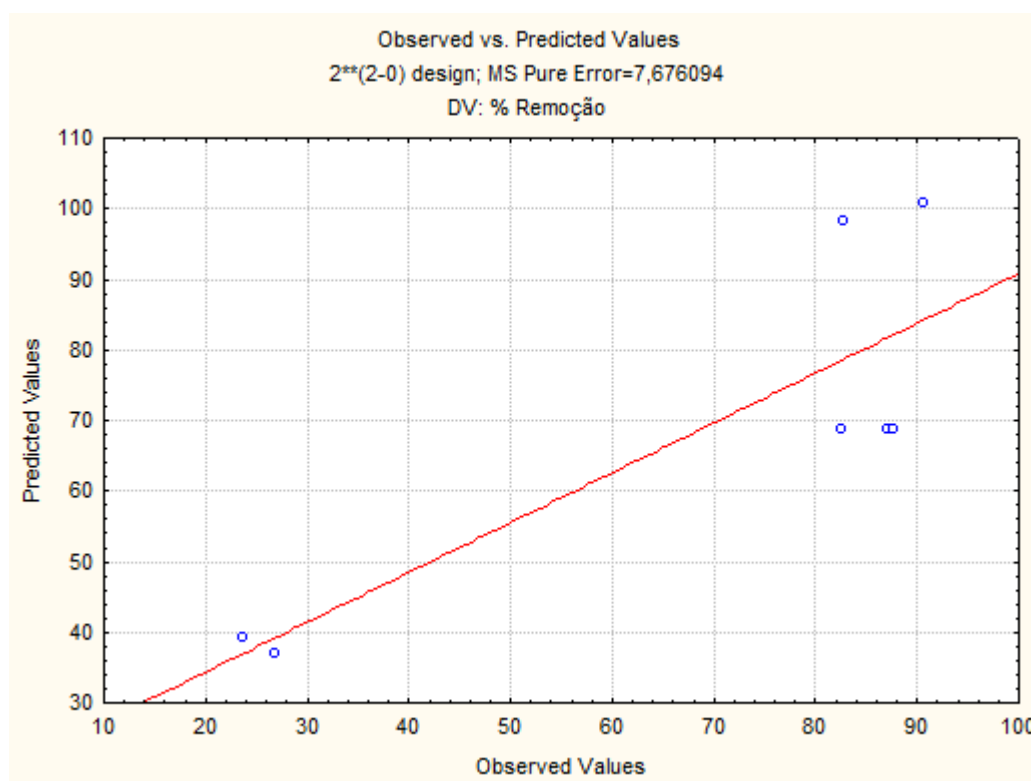
| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,70587; Adj:,5588<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=7,676094<br>DV: % Remoção |          |    |       |   |   |
|---|----------|----|-------|---|---|
| Factor  | SS       | df | MS    | F | p |
| (1)Tempo de Agitação  | 5,793    | 1  |       |   |   |
| (2)[Cu]   | 3766,946 | 1  |       |   |   |
| Lack of Fit   | 1556,745 | 2  |       |   |   |
| Pure Error  | 15,352   | 2  | 7,676 |   |   |
| Total SS  | 5344,836 | 6  |       |   |   |

Pode-se observar que na tabela de ANOVA que novamente apenas a variável concentração de cobre é significativa para este sistema. Entretanto a análise mais relativa para a tabela de ANOVA é que houve falta de ajuste para o sistema, pois, o fator *lack of fit* é significativo, o que já era esperado devido a não linearidade do sistema. Também observa-se que apesar de não ser um sistema linear o puro erro do sistema é extremamente baixo (7,676094) e não é significativo para o sistema estudado.

A falta de linearidade para este sistema com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH pode ser observado na Figura 19, onde representa os valores observados experimentalmente, estão relativamente distantes da linha vermelha que representa os valores preditos pelo sistema.



Figura 19: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com  $\text{Cu}^{2+}$ .



As mesmas análises realizadas no software para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e para tratada com NaOH também foram realizadas os resultados da porcentagem de remoção, apresentados anteriormente na Tabela 8, obtidos para as amostras de farelo tratado com NaOH e ácido cítrico como mostram das Figuras 20, 21 e 22 a seguir.

Figura 20: Tabela dos valores de efeito obtidos após adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,6359; Adj.,27179 (2**(2-0) design; MS Pure Error=110,7436<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|--|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor   | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(2) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.   | 28,0086  | 3,97750              |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação   | 1,5600   | 10,52348             |      |   |                   |                   |
| (2)[Cu]  | -64,7100 | 10,52348             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2   | -7,6500  | 10,52348             |      |   |                   |                   |

Pode-se observar que o  $R^2$  do sistema (0,27179) não era o esperado para representar o sistema de modelo linear, entretanto para melhorar um pouco o  $R^2$  do sistema podemos desconsiderar a interação de segunda ordem entre as variáveis tempo de agitação e concentração do cobre, como mostra a Figura 21, a seguir.

Figura 21: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com  $\text{Cu}^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,62714; Adj:,44071 ;<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=110,7436<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|---|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor  | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(2) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.  | 28,0086  | 3,97750              |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação  | 1,5600   | 10,52348             |      |   |                   |                   |
| (2)[Cu]   | -64,7100 | 10,52348             |      |   |                   |                   |

Apesar da ligeira melhora no  $R^2$  do sistema de 0,27179 para 0,44071, ainda não é aceitável para descrever um modelo linear, o que indica que para este sistema com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH mais o ácido cítrico, o planejamento  $2^2$  simples não é mais aplicável. Entretanto, os resultados obtidos para este experimento podem ser utilizados para realizar a análise estatística, onde pode-se observar que os mesmos resultados de significância observados para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada apenas com NaOH também foram observados para o farelo tratado com NaOH e ácido cítrico. Onde apenas a variável concentração de cobre apresentou-se significativa, com valor de efeito (-64,7100) e o tempo de agitação não foi relevante para este sistema, com valor de efeito (1,5600).

Para melhor avaliar este sistema com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico realizamos a tabela de ANOVA, como mostra a Figura 22 a seguir.

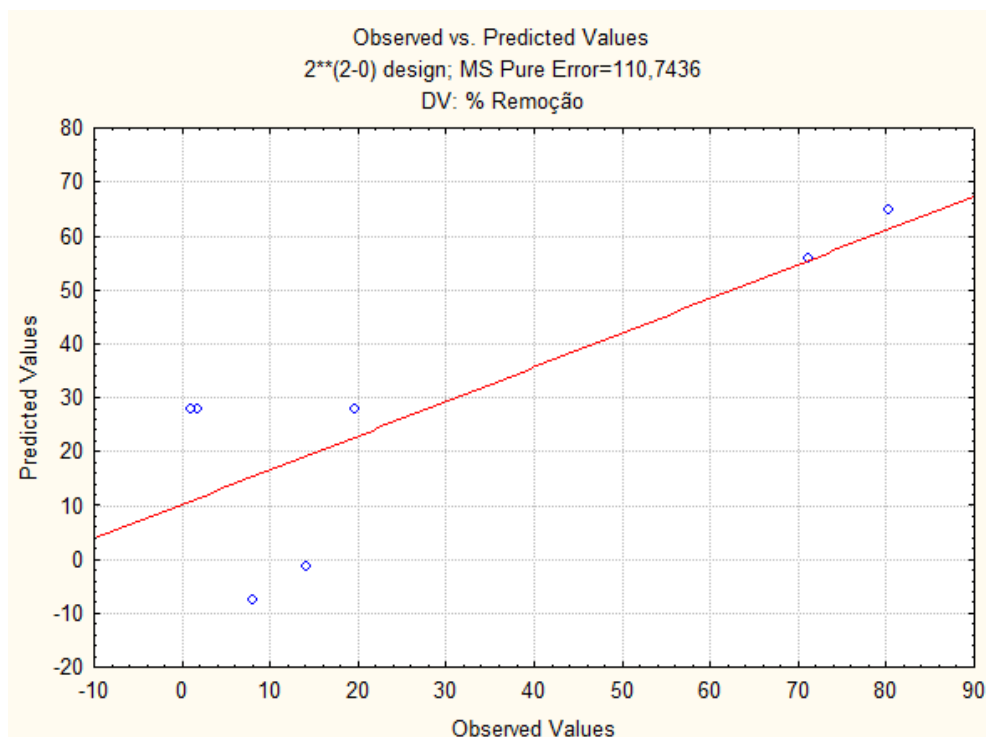
Figura 22: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com  $\text{Cu}^{2+}$ .

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,62714; Adj.:44071<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=110,7436<br>DV: % Remoção |          |    |         |   |   |
|--|----------|----|---------|---|---|
| Factor   | SS       | df | MS      | F | p |
| (1)Tempo de Agitação   | 2,434    | 1  |         |   |   |
| (2)[Cu]  | 4187,384 | 1  |         |   |   |
| Lack of Fit  | 2269,553 | 2  |         |   |   |
| Pure Error   | 221,487  | 2  | 110,744 |   |   |
| Total SS   | 6680,857 | 6  |         |   |   |

Pode-se observar que na tabela de ANOVA que novamente apenas a variável concentração de cobre é significativa para este sistema. Entretanto, a análise da tabela de ANOVA, para falta de ajuste do sistema, apesar de não apresentar significativa possui um valor elevado. Também observa-se que além de não ser um sistema linear o puro erro do sistema é extremamente alto (110,7436) e não é significativo para o sistema estudado.

A falta de linearidade para este sistema com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico pode ser observado na Figura 23, onde representa os valores observados experimentalmente relativamente distantes da linha vermelha que representa os valores preditos pelo sistema.

Figura 23: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com  $\text{Cu}^{2+}$ .



Desta forma, podemos então concluir que para o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  as três amostras de farelo de casca de pinhão, sem tratamento, tratada com NaOH e também com ácido cítrico, obtiveram resultados semelhantes. Dentre as variáveis estudadas apenas a variável concentração de cobre foram significativas para todos os sistemas estudados, diferentemente a variável tempo de agitação. Para a variável concentração de cobre quanto menor for a concentração do metal maior será a porcentagem de remoção pelo processo de adsorção. Já para a variável tempo de agitação, não haverá diferença no processo de adsorção se deixarmos 1 hora ou 6 horas, pois a variável tempo não é significativa. Uma hipótese para que o tempo de agitação não seja significativo seria que as amostras do farelo da casca de pinhão possuem grande velocidade adsorção, ou seja, em pouco tempo o farelo da casca de pinhão chega ao máximo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , assim não haverá diferença no processo de adsorção se deixarmos 1 ou 6 horas, pois todos os sítios no farelo para a remoção do íon já estarão ocupados. Outra hipótese seria que a quantidade de material do farelo da casca de pinhão utilizado no processo de adsorção foi muito elevada, assim os poucos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução eram adsorvidos rapidamente pois havia uma quantidade excessiva de material adsorvente.

### 5.5.2 Planejamento do Farelo da Casca de Pinhão com o $Pb^{2+}$

Para realizar o planejamento fatorial com o  $Pb^{2+}$  utilizou-se como adsorvente apenas as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento e as tratadas com NaOH e ácido cítrico. Os experimentos foram realizados como mostra a Tabela 10 e os resultados de concentração de chumbo determinados por absorção atômica, foram multiplicados pelo fator de diluição, 1 e 50 para as soluções de 10 e 1000  $\mu g mL^{-1}$  respectivamente, permitindo assim determinar a diferença de concentração antes e depois do processo de adsorção, como apresentado na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10: Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção do íon  $Pb^{2+}$  para as amostras de farelo de casca de pinhão sem tratamento e tratado com NaOH e ácido cítrico.

| Ensaio | Tempo (horas) |     | Concentração de $Pb^{2+}$ ( $\mu g mL^{-1}$ ) |      | Porcentagem de Remoção (%) |       |                   |
|--------|---------------|-----|---|------|----------------------------|-------|-------------------|
|        | (-)           | (+) | (-)   | (+)  | Sem tratamento             | NaOH  | NaOH + Á. Cítrico |
|        | 1             | 6   | 10  | 1000 |                            |       |                   |
| 1      |               | +   |   | +    | 21,94                      | 41,92 | 5,23              |
| 2      |               | -   |   | +    | 26,87                      | 38,99 | 5,90              |
| 3      |               | +   |   | -    | 94,65                      | 95,45 | 93,19             |
| 4      |               | -   |   | -    | 95,90                      | 92,06 | 89,79             |
| 5      |               | +   |   | +    | 26,10                      | 45,45 | 11,47             |
| 6      |               | -   |   | +    | 13,27                      | 43,03 | 11,15             |
| 7      |               | +   |   | -    | 96,08                      | 97,28 | 95,00             |
| 8      |               | -   |   | -    | 95,17                      | 93,93 | 92,13             |
| 9      |               | +   |   | +    | 24,02                      | 43,69 | 8,35              |
| 10     |               | -   |   | +    | 20,07                      | 41,01 | 8,53              |
| 11     |               | +   |   | -    | 95,37                      | 96,37 | 94,09             |
| 12     |               | -   |   | -    | 95,54                      | 93,00 | 90,96             |

Estes dados foram então plotados no *software* STATISTIC 7.0, permitindo-se assim realizar as análises estatísticas dos dados obtidos, como pode ser verificado na

tabela de efeitos das variáveis estudadas, mostrada na Figura 24 para os resultados utilizando-se o farelo da casca de pinhão sem tratamento como adsorvente.

Figura 24: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com  $Pb^{2+}$ .

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=.99371; Adj.:.99135 (2**(2-0) design; MS Pure Error=12,80892<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                    |                    |
|--|----------|----------------------|------|---|--------------------|--------------------|
| Factor   | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(8) | p | -95, %<br>Cnf.Limt | +95, %<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.   | 58,7472  | 1,033155             |      |   |                    |                    |
| (1)Tempo de Agitação   | 1,8909   | 2,066311             |      |   |                    |                    |
| (2)[Pb]  | -73,4069 | 2,066311             |      |   |                    |                    |
| 1 by 2   | 2,0615   | 2,066311             |      |   |                    |                    |

Pode-se observar que o  $R^2$  do sistema (0,99135) é bom para representar o modelo linear, pois estatisticamente um  $R^2$  do sistema com valor de até 0,7 mostra-se aceitável para descrever modelos lineares.

De forma muito semelhante aos resultados obtidos para o cobre, para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com  $Pb^{2+}$  observa-se que além da média que, sempre será significativa para os modelos estudados nesse trabalho, a variável concentração de chumbo também foi significativa. Diferentemente da variável, tempo de agitação, e da interação de segunda ordem entre as duas variáveis estudadas que não são significativas para o sistema.

Observando os valores de efeito em módulo temos a concentração de chumbo com maior efeito (73,4069), seguido pela interação de segunda ordem das duas variáveis estudadas (2,0615) e a variável tempo de agitação com valor de efeito de (1,8909).

O sinal que o *software* apresenta na frente do valor de efeito indica que aquela variável estudada exerce maior interferência no sistema no nível alto, quando o sinal é positivo, ou no nível baixo, quando o sinal é negativo. Como pôde ser observado na Figura 24 o valor de efeito da variável concentração de chumbo apresentam-se com valor negativo, o que significa que a concentração de chumbo exerce maior influência no nível baixo, ou seja, na concentração de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Já para a variável tempo de agitação apresenta-se com valor de efeito positivo, indicando que a mesma exerce

maior influência no nível alto de 6 horas, entretanto a variável tempo de agitação não é significativa para o sistema como um todo.

Assim para o farelo da casca de pinhão sem tratamento pode-se atribuir apenas observando os valores de efeito das variáveis que também, não haverá diferença no processo de adsorção se deixarmos 1 hora ou 6 horas, pois a variável tempo não é significativa. Uma hipótese para que o tempo de agitação não seja significativo, assim como para o cobre, seria que as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento possuem grande velocidade adsorção, ou seja, em pouco tempo o farelo da casca de pinhão chega ao máximo de adsorção de íons  $Pb^{2+}$ , assim não haverá diferença no processo de adsorção de deixarmos 1 ou 6 horas, pois todos os sítios no farelo para a remoção do íon já estarão ocupados.

Já para a variável concentração de chumbo, quanto menor for a concentração do metal maior será a porcentagem de remoção pelo processo de adsorção, pois a variável concentração é significativa e apresenta-se com valor de efeito negativo. Ainda para o farelo da casca de pinhão sem tratamento podemos realizar no *software* uma tabela de análise de variância, como mostra a Figura 25 a seguir.

Figura 25: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com  $Pb^{2+}$ .

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,99371; Adj.:99135<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=12,80892<br>DV: % Remoção |          |    |       |   |   |
|--|----------|----|-------|---|---|
| Factor   | SS       | df | MS    | F | p |
| (1)Tempo de Agitação   | 10,73    | 1  |       |   |   |
| (2)[Pb]  | 16165,73 | 1  |       |   |   |
| 1 by 2   | 12,75    | 1  |       |   |   |
| Pure Error   | 102,47   | 8  | 12,81 |   |   |
| Total SS   | 16291,67 | 11 |       |   |   |

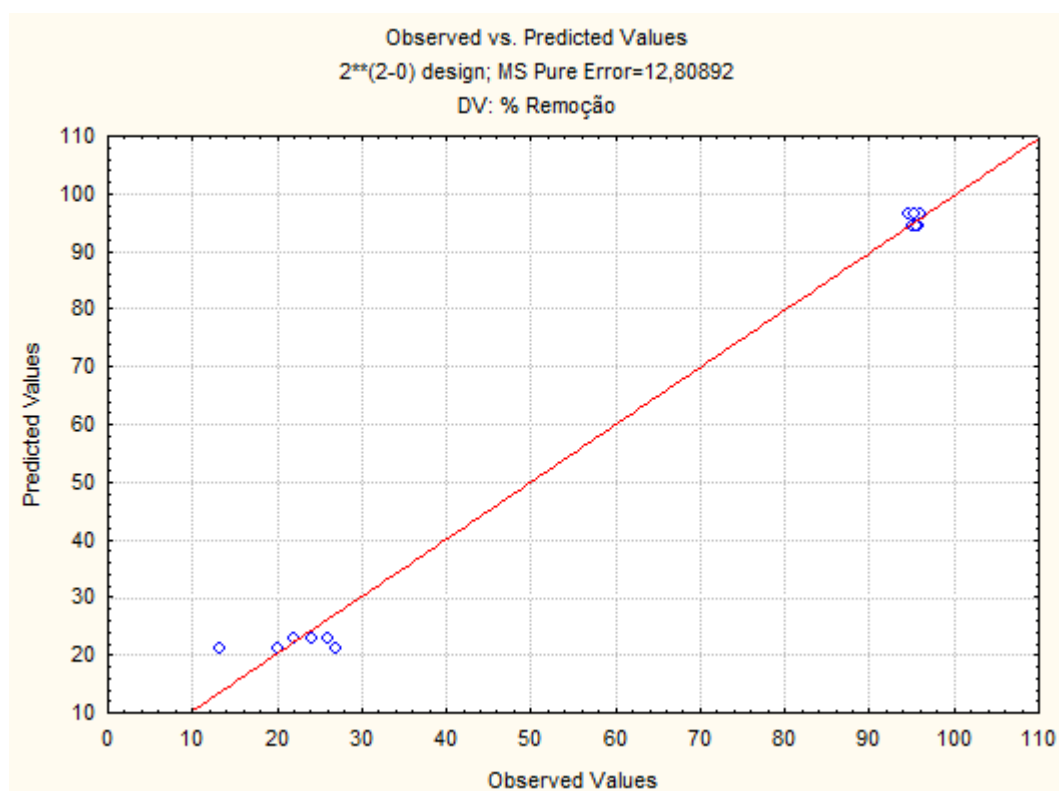
Pode-se observar que na tabela de ANOVA que novamente apenas a variável concentração de chumbo é significativa para este sistema. Entretanto, a tabela de ANOVA não apresentou se há falta de ajuste para o sistema, pois, não há graus de liberdade suficiente. Para liberar um grau de liberdade para o sistema vamos desconsiderar a interação de segunda ordem entre as variáveis estudadas, como mostra a Figura 26.

Figura 26: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com  $Pb^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem.

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,99293; Adj.:99136<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=12,80892<br>DV: % Remoção |          |    |       |   |   |
|--|----------|----|-------|---|---|
| Factor   | SS       | df | MS    | F | p |
| (1)Tempo de Agitação   | 10,73    | 1  |       |   |   |
| (2)[Pb]  | 16165,73 | 1  |       |   |   |
| Lack of Fit  | 12,75    | 1  |       |   |   |
| Pure Error   | 102,47   | 8  | 12,81 |   |   |
| Total SS   | 16291,67 | 11 |       |   |   |

Observa-se que o fator *lack of fit* não é significativo, caracterizando que o modelo não possui falta de ajuste. Também nota-se que o puro erro do sistema é relativamente baixo 12,80892 e não é significativo para o sistema estudado. O que indica que este modelo estudado caracteriza-se como linear, como pode ser observado na Figura 27, onde os valores observados experimentalmente apresentam-se relativamente próximos a linha vermelha que representa os valores estatisticamente preditos para o sistema.

Figura 27: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com  $Pb^{2+}$ .





Assim as mesmas análises realizadas no software para o farelo da casca de pinhão sem tratamento com o chumbo também foram realizadas para os resultados da porcentagem de remoção, apresentados anteriormente na Tabela 10, para as amostras de farelo tratado com NaOH como mostram das Figuras 28, 29 e 30 a seguir.

Figura 28: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com  $Pb^{2+}$ .

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,99784; Adj.:99703 (2**(2-0) design; MS Pure Error=2,228675<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|---|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor  | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(8) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.  | 68,5162  | 0,430956             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação  | 3,0222   | 0,861912             |      |   |                   |                   |
| (2)[Pb]   | -52,3299 | 0,861912             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2  | -0,3467  | 0,861912             |      |   |                   |                   |

Pode-se observar que o  $R^2$  do sistema (0,99703) é ótimo para representar um modelo linear, onde estatisticamente é um  $R^2$  do sistema até 0,7 aceitável para descrever modelos lineares.

Para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH observa-se que além da média, a variável concentração de chumbo também foi significativa, assim como a variável tempo de agitação. Apenas a interação de segunda ordem entre as duas variáveis estudadas que não são significativas para o sistema.

Observando os valores de efeito em módulo temos que a concentração de chumbo com maior efeito (52,3299), seguido pela variável tempo de agitação (3,0222) e a interação de segunda ordem das duas variáveis estudadas (0,3467).

Como pode ser observado na Figura 28 o valor de efeito da variável concentração de chumbo apresenta-se com valores negativos, o que significa que exerce maior influência no nível baixo, ou seja, na concentração de chumbo de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Já a variável tempo de agitação possui valor de efeito positivo, caracterizando que possui maior influência no nível alto de 6 horas, entretanto o valor de efeito que essa variável causa é muito menor comparado a concentração do chumbo, que predomina o sistema.

Ainda para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH podemos realizar no *software* uma tabela de análise de variância, já desconsiderando a interação de

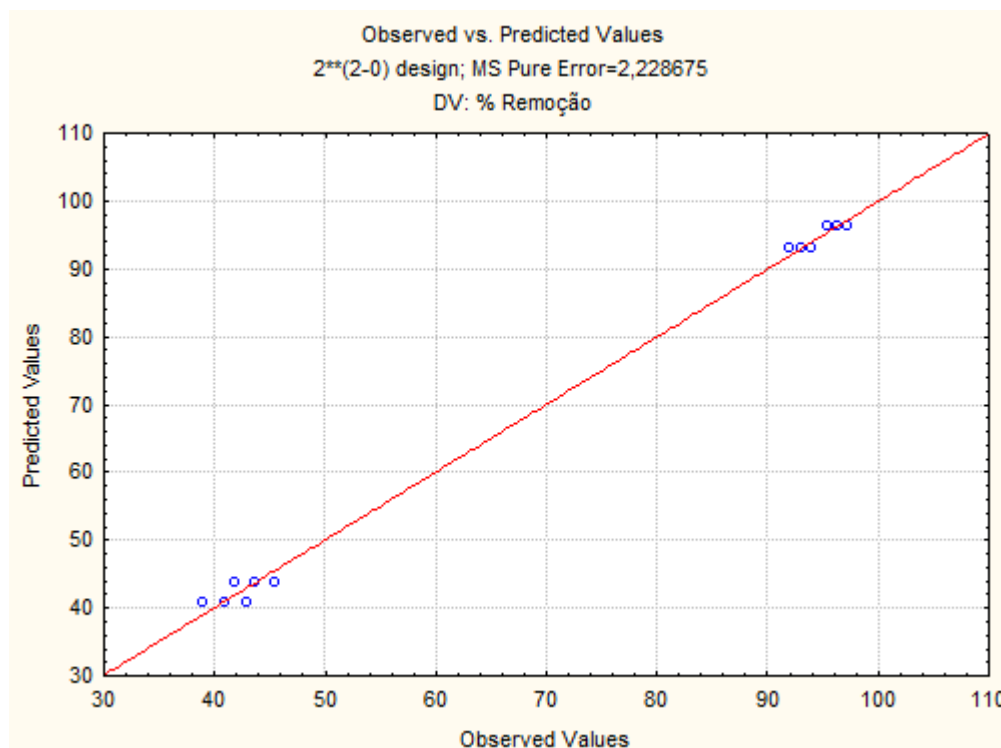
segunda ordem, entre as variáveis, para liberar graus de liberdade para análise da falta de ajuste do sistema, como mostra a Figura 29 a seguir.

Figura 29: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com  $Pb^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem.

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,9978; Adj:,99731<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=2,228675<br>DV: % Remoção |          |    |       |   |   |
|---|----------|----|-------|---|---|
| Factor  | SS       | df | MS    | F | p |
| (1)Tempo de Agitação  | 27,402   | 1  |       |   |   |
| (2)[Pb]   | 8215,269 | 1  |       |   |   |
| Lack of Fit   | 0,361    | 1  |       |   |   |
| Pure Error  | 17,829   | 8  | 2,229 |   |   |
| Total SS  | 8260,861 | 11 |       |   |   |

Pode-se observar que na tabela de ANOVA que novamente as variáveis concentração de chumbo e tempo de agitação são significativas para este sistema, entretanto com uma grande diferença de valores. Observa-se que o fator *lack of fit* não é significativo, caracterizando que o modelo não possui falta de ajuste. Também nota-se que o puro erro do sistema é relativamente baixo 2,228675 e não é significativo para o sistema estudado. O que indica que este modelo estudado caracteriza-se como linear, como pode ser observado na Figura 30, onde representa os valores observados experimentalmente relativamente próximos a linha vermelha que representa os valores preditos pelo sistema.

Figura 30: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com  $Pb^{2+}$ .



Assim as mesmas análises realizadas no software para o farelo da casca de pinhão, sem tratamento e tratada com NaOH, adsorvidas com o chumbo também foram realizadas para os resultados da porcentagem de remoção, apresentados anteriormente na Tabela 10, para as amostras de farelo tratado com NaOH e ácido cítrico como mostram das Figuras 31, 32 e 33 a seguir.

Figura 31: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com  $Pb^{2+}$ .

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=.99823; Adj.:.99757<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=4,701077<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|--|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor   | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(8) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.   | 50,4838  | 0,625905             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação   | 1,4773   | 1,251809             |      |   |                   |                   |
| (2)[Pb]  | -84,0863 | 1,251809             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2   | -1,6521  | 1,251809             |      |   |                   |                   |

Pode-se observar que o  $R^2$  do sistema (0,99757) é ótimo para representar um modelo linear. Para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico observa-se que além da média, a variável concentração de chumbo também foi significativa para este sistema. A variável tempo de agitação e a interação de segunda ordem entre as duas variáveis estudadas não são significativas para o sistema.

Observando os valores de efeito em módulo temos que a concentração de chumbo com maior efeito (84,0863), seguido pela interação de segunda ordem das duas variáveis estudadas (1,6521) e a variável tempo de agitação (1,4773).

Como pode ser observado na Figura 31 o valor de efeito da variável concentração de chumbo apresenta-se com valores negativos, o que significa que exerce maior influência no nível baixo, ou seja, na concentração de chumbo de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Já a variável tempo de agitação possui valor de efeito positivo, caracterizando que possui maior influência no nível alto de 6 horas, entretanto esta variável não é significativa para este sistema.

Ainda para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico podemos realizar no *software* uma tabela de análise de variância, já desconsiderando a interação de segunda ordem, entre as variáveis, para liberar graus de liberdade para análise da falta de ajuste do sistema, como mostra a Figura 32 a seguir.

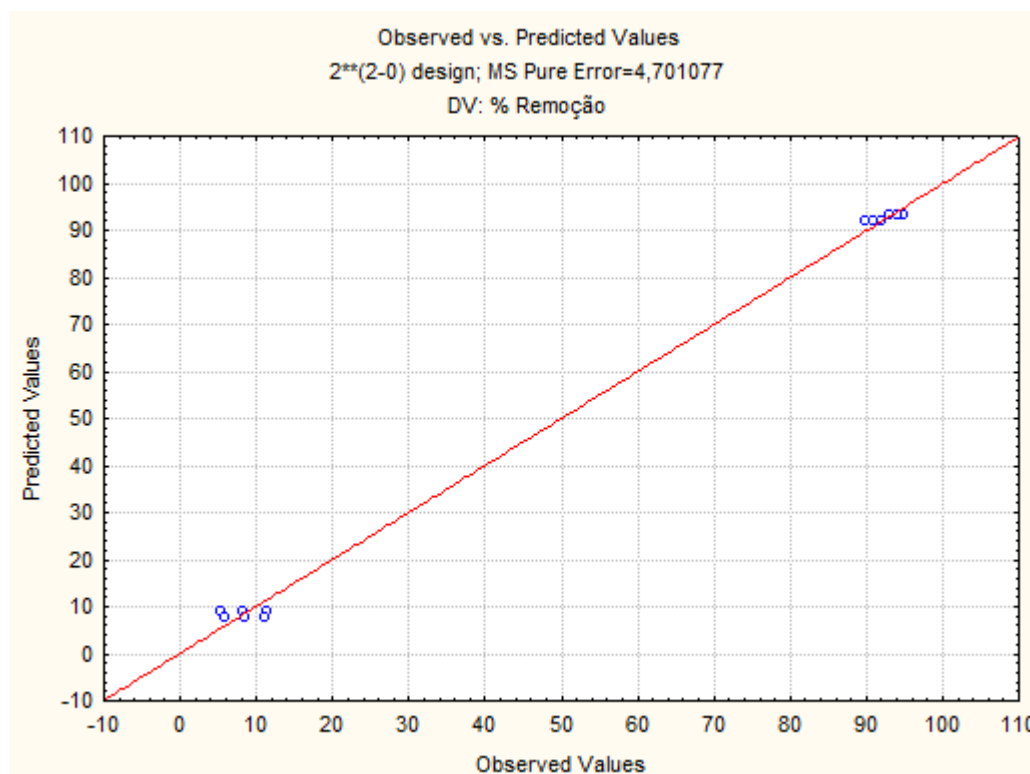
Figura 32: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com  $\text{Pb}^{2+}$ , desconsiderando a interação de segunda ordem.

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,99785; Adj:,99737<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=4,701077<br>DV: % Remoção |          |    |      |   |   |
|--|----------|----|------|---|---|
| Factor   | SS       | df | MS   | F | p |
| (1)Tempo de Agitação   | 6,55     | 1  |      |   |   |
| (2)[Pb]  | 21211,51 | 1  |      |   |   |
| Lack of Fit  | 8,19     | 1  |      |   |   |
| Pure Error   | 37,61    | 8  | 4,70 |   |   |
| Total SS   | 21263,85 | 11 |      |   |   |

Pode-se observar que na tabela de ANOVA que novamente a variável concentração de chumbo é significativa para este sistema. Observa-se que o fator *lack of fit* não é significativo, caracterizando que o modelo não possui falta de ajuste. Também nota-se que o puro erro do sistema é relativamente baixo 4,701077 e não é significativo para o sistema estudado. O que indica que este modelo estudado

caracteriza-se como linear, como pode ser observado na Figura 33, onde representa os valores observados experimentalmente relativamente próximos a linha vermelha que representa os valores preditos pelo sistema.

Figura 33: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH e ácido cítrico adsorvida com  $Pb^{2+}$ .



Dessa forma pode-se concluir que os resultados obtidos estatisticamente para todas as amostras de farelo da casca de pinhão, tanto adsorvidas com cobre como com chumbo, foram semelhantes, onde para todas as amostras a variável concentração do metal apresentaram-se significativas e exercem maior influência no nível baixo, onde apresenta concentração mais baixa. Como citado anteriormente, uma explicação é que como a quantidade de material adsorvente é a mesma para ambas as concentrações, a quantidade sítios de remoção dos íons nas amostras de farelo da casca de pinhão é constante, assim, em concentrações baixas do metal poucos íons estão disponíveis em solução, pois estão adsorvidos pelos sítios. Já nas concentrações mais elevadas do metal há muitos íons em solução, pois todos os sítios de adsorção já estão ocupados sobrando então íons em solução.

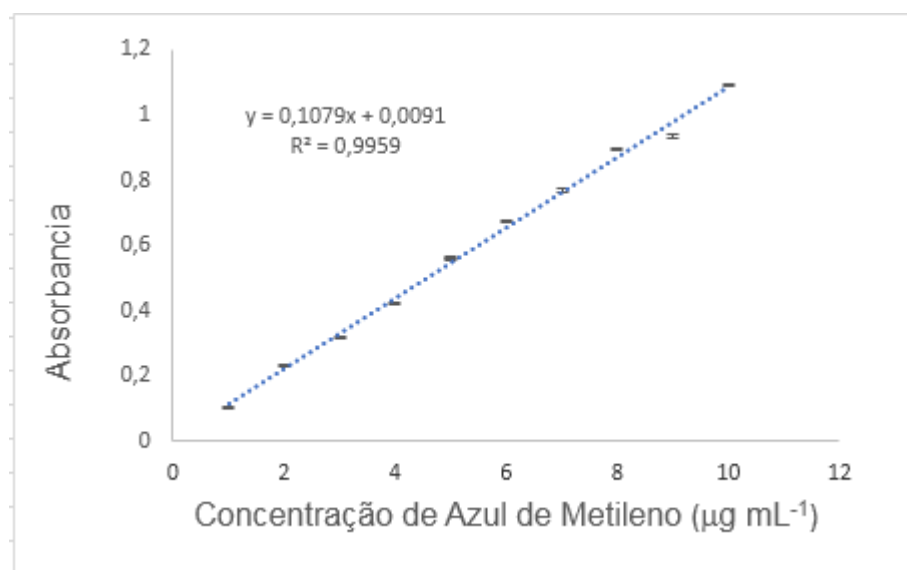
A variável tempo de agitação para algumas amostras de farelo da casca de pinhão apresentaram-se significativas e para outras não foram significativas, entretanto em todas as amostras o valor de efeito da variável tempo de agitação foram sempre menores comparado ao valor de efeito da variável concentração do metal. Uma hipótese para que a variável tempo de agitação apresente-se com valor de efeito pequeno ou que a variável não seja significativa, seria que as amostras do farelo da casca de pinhão possuem grande velocidade adsorção, ou seja, em pouco tempo o farelo da casca de pinhão chega ao máximo de adsorção dos íons metálicos, assim não haverá diferença significativa no processo de adsorção se deixarmos 1 ou 6 horas, pois todos os sítios no farelo para a remoção do íon já estarão ocupados. Outra hipótese seria que a quantidade de material do farelo da casca de pinhão utilizado no processo de adsorção foi muito elevada, assim os poucos íons dos metais em solução eram adsorvidos rapidamente pois havia uma quantidade excessiva de material adsorvente.

Como observado nas Tabelas 9 e 10 dentre as três amostras de farelo da casca de pinhão as que obtiveram melhores resultados na porcentagem de remoção, tanto para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  com o  $\text{Pb}^{2+}$ , foram o farelo sem tratamento e o tratado apenas com NaOH. O farelo tratado com NaOH e ácido cítrico não apresentou resultados relevantes na remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , assim para o planejamento com azul de metileno seguiu-se apenas com as duas melhores amostras de farelo da casca de pinhão, que seria a sem tratamento e tratada apenas com NaOH.

### 5.5.3 Planejamento do Farelo da Casca de Pinhão com o Azul de Metileno

Inicialmente para a realização dos experimentos com o azul de metileno, construiu-se uma curva analítica, preparou-se em triplicata soluções nas seguintes concentrações 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  do corante azul de metileno. Em seguida foram realizadas leituras das absorbâncias das mesmas em um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda ( $\lambda = 665 \text{ nm}$ ). Posteriormente foram plotadas no gráfico para a construção da curva analítica conforme mostra a Figura 34 a seguir.

Figura 34: Curva analítica para determinação da concentração de Azul de Metileno após o processo de adsorção com as amostras de farelo da casca de pinhão.



A equação da reta obtida na Figura 34 foi utilizada para calcular a concentração real das soluções de azul de metileno utilizadas antes e depois dos processos de adsorção.

Para realizar o planejamento fatorial com o azul de metileno utilizou-se somente as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento e a tratada somente com NaOH, que mostraram-se como potenciais adsorventes, para os metais, comparado com as demais amostras do farelo da casca de pinhão. Os experimentos foram realizados como mostra a Tabela 11 a seguir.

Tabela 11: Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção do azul de metileno para as amostras de farelo de casca de pinhão sem tratamento e tratado com NaOH.

| Ensaio | Tempo (horas) |     | Concentração de Azul de Metileno ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) |     | Porcentagem de Remoção (%) |       |
|--------|---------------|-----|--|-----|----------------------------|-------|
|        | (-)           | (+) | (-)  | (+) | Sem tratamento             | NaOH  |
|        | 1             | 6   | 50   | 500 |                            |       |
| 1      |               | +   |  | +   | 82,92                      | 98,52 |
| 2      |               | -   |  | +   | 82,74                      | 98,43 |
| 3      |               | +   |  | -   | 95,79                      | 98,57 |
| 4      |               | -   |  | -   | 97,82                      | 98,28 |
| 5      |               | +   |  | +   | 83,09                      | 98,43 |
| 6      |               | -   |  | +   | 83,09                      | 98,61 |
| 7      |               | +   |  | -   | 81,84                      | 98,48 |
| 8      |               | -   |  | -   | 93,76                      | 98,86 |
| 9      |               | +   |  | +   | 82,92                      | 98,34 |
| 10     |               | -   |  | +   | 83,09                      | 98,25 |
| 11     |               | +   |  | -   | 83,86                      | 98,19 |
| 12     |               | -   |  | -   | 69,91                      | 98,11 |

Com os resultados de absorvância obtidos foram calculadas as concentrações reais através da equação da reta, multiplicados pelo fator de diluição, 10 e 100 respectivamente, realizados os cálculos da diferença de concentração antes e depois do processo de adsorção, como apresentado na Tabela 11, e finalmente plotados no *software* STATISTIC 7.0. Onde pode-se realizar análises estatísticas dos dados obtidos, uma delas seria a tabela de efeitos das variáveis estudadas. Entretanto o estudo estatístico com o azul de metileno e o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada com NaOH, não ocorreu como o esperado, como pode ser observado nas Figuras 35, 36, 37, 38, 39 e 40 a seguir.



Figura 35: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com Azul de Metileno.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,08466; Adj:0, (Spre 2**(2-0) design; MS Pure Error=71,07825<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|--|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor   | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(8) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.   | 85,06940 | 2,433760             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação   | 0,00000  | 4,867520             |      |   |                   |                   |
| (2)[A.M.]  | -4,18711 | 4,867520             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2   | 0,00000  | 4,867520             |      |   |                   |                   |

Figura 36: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com Azul de Metileno.

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,08466; Adj:0, (Spre 2**(2-0) design; MS Pure Error=71,07825<br>DV: % Remoção |          |    |          |   |   |  |
|---|----------|----|----------|---|---|--|
| Factor  | SS       | df | MS       | F | p |  |
| (1)Tempo de Agitação  | 0,0000   | 1  |          |   |   |  |
| (2)[A.M.]   | 52,5957  | 1  |          |   |   |  |
| 1 by 2  | 0,0000   | 1  |          |   |   |  |
| Pure Error  | 568,6260 | 8  | 71,07825 |   |   |  |
| Total SS  | 621,2217 | 11 |          |   |   |  |

Figura 37: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento adsorvida com Azul de Metileno.

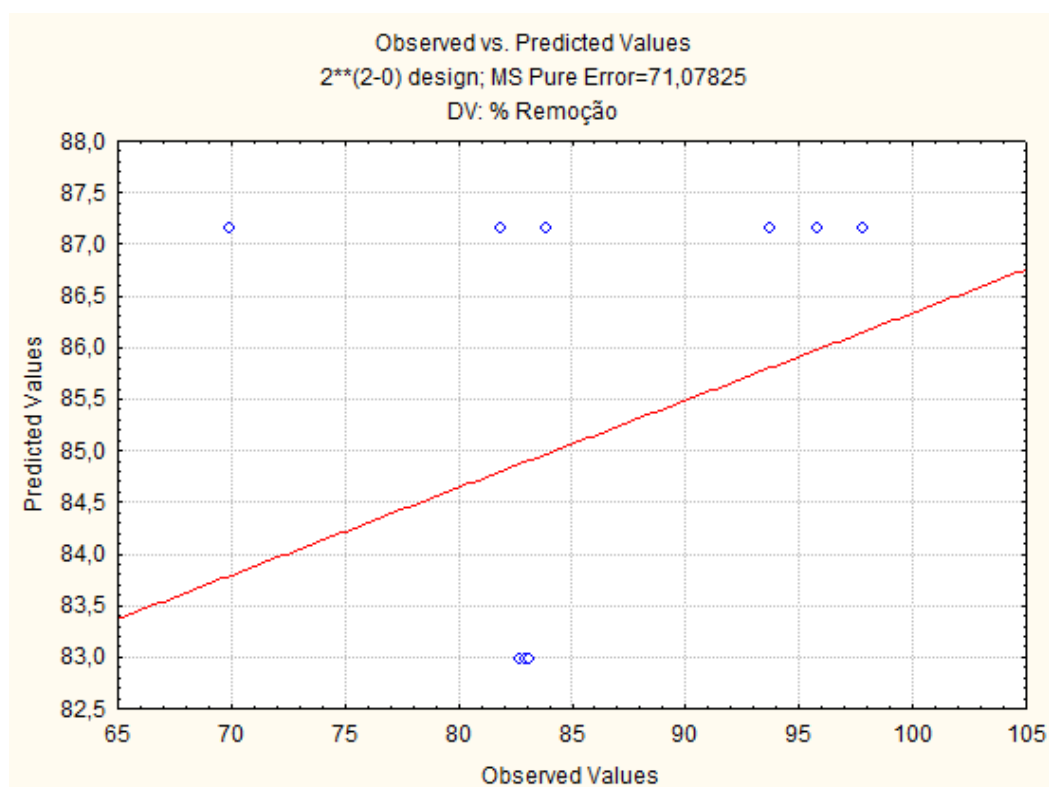


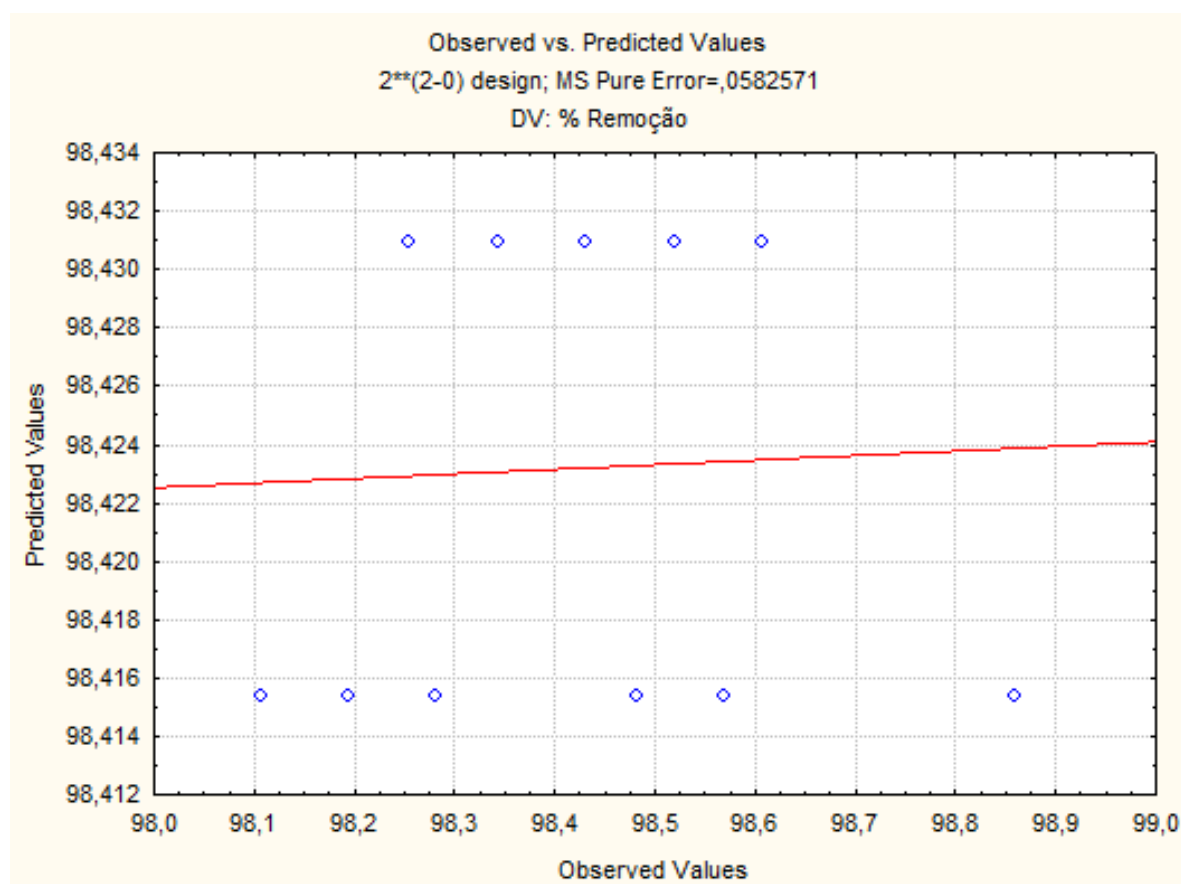
Figura 38: Tabela dos valores de efeito para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com Azul de Metileno.

| Effect Estimates; Var.: % Remoção; R-sqr=,00156; Adj:0, (Spre 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0582571<br>DV: % Remoção |          |                      |      |   |                   |                   |
|--|----------|----------------------|------|---|-------------------|-------------------|
| Factor   | Effect   | Std.Err.<br>Pure Err | t(8) | p | -95,%<br>Cnf.Limt | +95,%<br>Cnf.Limt |
| Mean/Interc.   | 98,42319 | 0,069676             |      |   |                   |                   |
| (1)Tempo de Agitação   | 0,00000  | 0,139352             |      |   |                   |                   |
| (2)[A.M.]  | 0,01559  | 0,139352             |      |   |                   |                   |
| 1 by 2   | 0,00000  | 0,139352             |      |   |                   |                   |

Figura 39: Tabela de ANOVA para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com Azul de Metileno.

| ANOVA; Var.: % Remoção; R-sqr=,00156; Adj:0,1<br>2**(2-0) design; MS Pure Error=,0582571<br>DV: % Remoção |          |    |          |   |   |
|---|----------|----|----------|---|---|
| Factor  | SS       | df | MS       | F | p |
| (1)Tempo de Agitação  | 0,000000 | 1  |          |   |   |
| (2)[A.M.]   | 0,000729 | 1  |          |   |   |
| 1 by 2  | 0,000000 | 1  |          |   |   |
| Pure Error  | 0,466057 | 8  | 0,058257 |   |   |
| Total SS  | 0,466786 | 11 |          |   |   |

Figura 40: Gráfico dos valores observados vrs valores preditos para o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH adsorvida com Azul de Metileno.



Observa-se que a adsorção com azul de metileno tanto para o farelo da casca de pinhão sem tratamento como a tratada somente com NaOH os resultados obtidos pelo *software* não foram o esperado, onde os  $R^2$  dos sistemas foram inadequados e também as variáveis tempo de agitação e concentração de azul de metileno não foram significativas em nenhum dos sistemas. Isto pode ser explicado porque não houve

grande diferença nos resultados obtidos experimentalmente de porcentagem de remoção para realizar uma análise estatística da relevância das variáveis estudadas, como pôde ser observado na Tabela 11 apresentada anteriormente, pois, houve uma remoção elevada de azul de metileno em ambas as amostras do farelo da casca de pinhão.

Uma possível explicação para que os resultados estatísticos obtidos pelo *software* não apresentarem da maneira desejada é que os níveis das variáveis estudadas estão muito próximas, ou seja, não houve diferença expressiva na porcentagem de remoção de azul de metileno utilizando como nível baixo (-) de 1 hora,  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  e como nível alto (+) de 6 horas,  $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Uma maneira para solucionar este problema seria aumentar os níveis altos para 8 horas,  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , por exemplo, ou diminuir os níveis baixos para 30 minutos,  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Entretanto estas correções não foram realizadas no presente trabalho, pois apesar dos resultados obtidos estatisticamente não serem relevantes para análise estatística, os resultados apresentados de porcentagem de remoção do corante azul de metileno foram extremamente expressivos, como observado na Tabela 11.

Para o farelo da casca de pinhão sem tratamento observamos que a porcentagem de remoção do azul de metileno é expressiva, com resultados superiores a 69% e chegando a um máximo de 97,82% quando estudado na concentração baixa de  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  e tempo de agitação de 1 hora. Para o farelo da casca de pinhão tratado apenas com NaOH observamos que a porcentagem de remoção do azul de metileno também é expressiva, com resultados superiores a 98% e chegando a um máximo de 98,86% quando estudado também na concentração baixa de  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  e tempo de agitação de 1 hora.

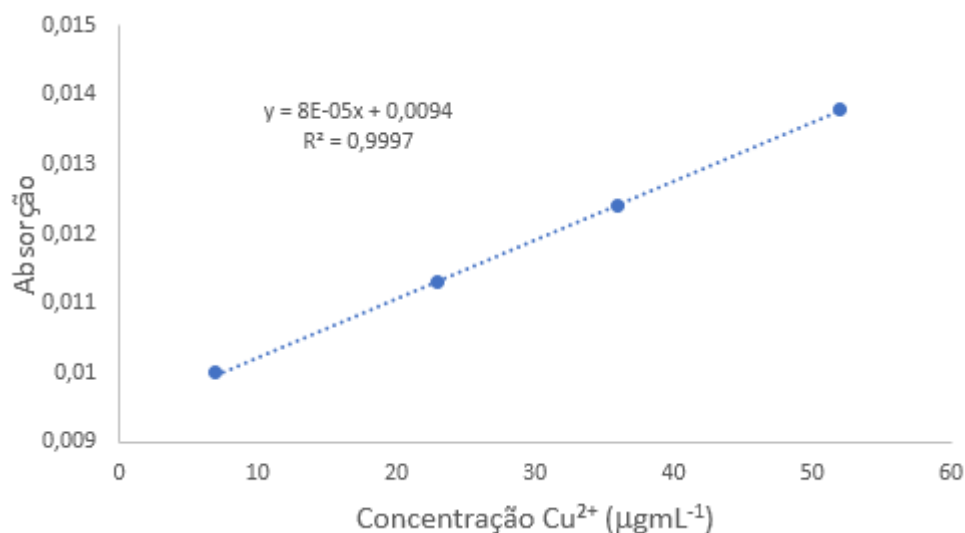
## 5.6 DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

### 5.6.1 Determinação da Isoterma de Adsorção com $\text{Cu}^{2+}$

Para realizar a isoterma de adsorção primeiramente construiu-se uma curva analítica do metal como descrito anteriormente para a quantificação de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução pelo espectrofotômetro de absorção atômica em chama. Como pode ser observado na Figura 41, a seguir, o  $R^2$  obtido para a curva analítica mostrou-se

satisfatório (0,9997), permitindo então a quantificação dos valores de concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  nos experimentos subsequentes.

Figura 41: Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica em chama para determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .



Para realizar a isoterma de adsorção com o  $\text{Cu}^{2+}$  utilizou-se apenas as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento e a tratada somente com NaOH, que como citado anteriormente, mostraram-se como potenciais adsorventes comparado com as demais amostras do farelo da casca de pinhão.

Para a determinação da isoterma de adsorção os resultados obtidos após os ensaios de adsorção foram plotados no gráfico em termos de X e Y de cada equação de isoterma. Obtendo-se então equação da reta e o  $R^2$ , de tal forma que quando comparados os  $R^2$  para as equações de Langmuir e Freundlich, atribuiu-se qual isoterma seria melhor representativa do processo de adsorção. Para isto ambas as equações foram linearizadas para uma equação de primeiro grau em termos de X e Y, como mostra as Equações a seguir.

Equação Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $Q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente,  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção. (DI BERNARDO *et al.*, 2005).

Fazendo o inverso da equação de Langmuir temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + K_L C_e}{Q_{\text{máx}} K_L C_e} \quad (3)$$

Passando o termo  $C_e$  para o outro lado da equação,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1 + K_L C_e}{Q_{\text{máx}} K_L} \quad (4)$$

Separando os termos,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\text{máx}} K_L} + \frac{K_L C_e}{Q_{\text{máx}} K_L} \quad (5)$$

Anulando o termo  $K_L$  obtemos a equação linearizada.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\text{máx}} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\text{máx}}} \quad (6)$$

Onde os termos  $C_e$  e  $C_e/q_e$  são os termos X e Y respectivamente.

Equação Freundlich:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ];  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n_F$  é o expoente de Freundlich que dá uma ideia da afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional) (MC KAY *et al.*, 1980).

Multiplicando os dois lados da equação de Freundlich por  $\ln$ , temos:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (7)$$

Onde os termos  $\ln C_e$  e  $\ln q_e$  são os termos X e Y respectivamente.

Assim os termos de X e Y para cada isoterma foram calculados e plotados no gráfico para a construção da reta, como pode ser observado na Tabela 12, a seguir. Posteriormente foram comparados os  $R^2$  obtidos para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada com NaOH como mostram as Figuras 42 e 43 a seguir.

Tabela 12: Valores calculados para os termos de X e Y, após adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ , para as equações de Langmuir e Freundlich para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada com NaOH.

|                  | Langmuir |                 | Freundlich    |            |
|------------------|----------|-----------------|---------------|------------|
|                  | X        | Y               | X             | Y          |
|                  | $C_{eq}$ | $C_{eq}/q_{eq}$ | $\ln(q_{eq})$ | $\ln(C_e)$ |
| Sem tratamento   | 1,7182   | 1,123331        | 0,424979      | 0,541277   |
|                  | 20,25843 | 2,656074        | 2,031722      | 3,008571   |
|                  | 20,1895  | 2,018714        | 2,302702      | 3,005163   |
|                  | 186,6042 | 12,15659        | 2,731118      | 5,22899    |
|                  | 436,437  | 32,62836        | 2,593462      | 6,078644   |
|                  | 734,0145 | 127,8743        | 1,747481      | 6,598529   |
|                  | 776,8683 | 51,29113        | 2,717753      | 6,655271   |
| Tratada com NaOH | 1,352067 | 0,834047        | 0,4831        | 0,301634   |
|                  | 4,008233 | 0,342884        | 2,458713      | 1,388351   |
|                  | 6,727333 | 0,50329         | 2,592767      | 1,906179   |
|                  | 131,1608 | 4,490137        | 3,374541      | 4,876424   |
|                  | 360,3263 | 11,11992        | 3,478272      | 5,88701    |
|                  | 570,0795 | 12,20103        | 3,844255      | 6,345776   |
|                  | 612,7833 | 10,90993        | 4,028338      | 6,418011   |

Figura 42: Isotermas de Langmuir com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B).

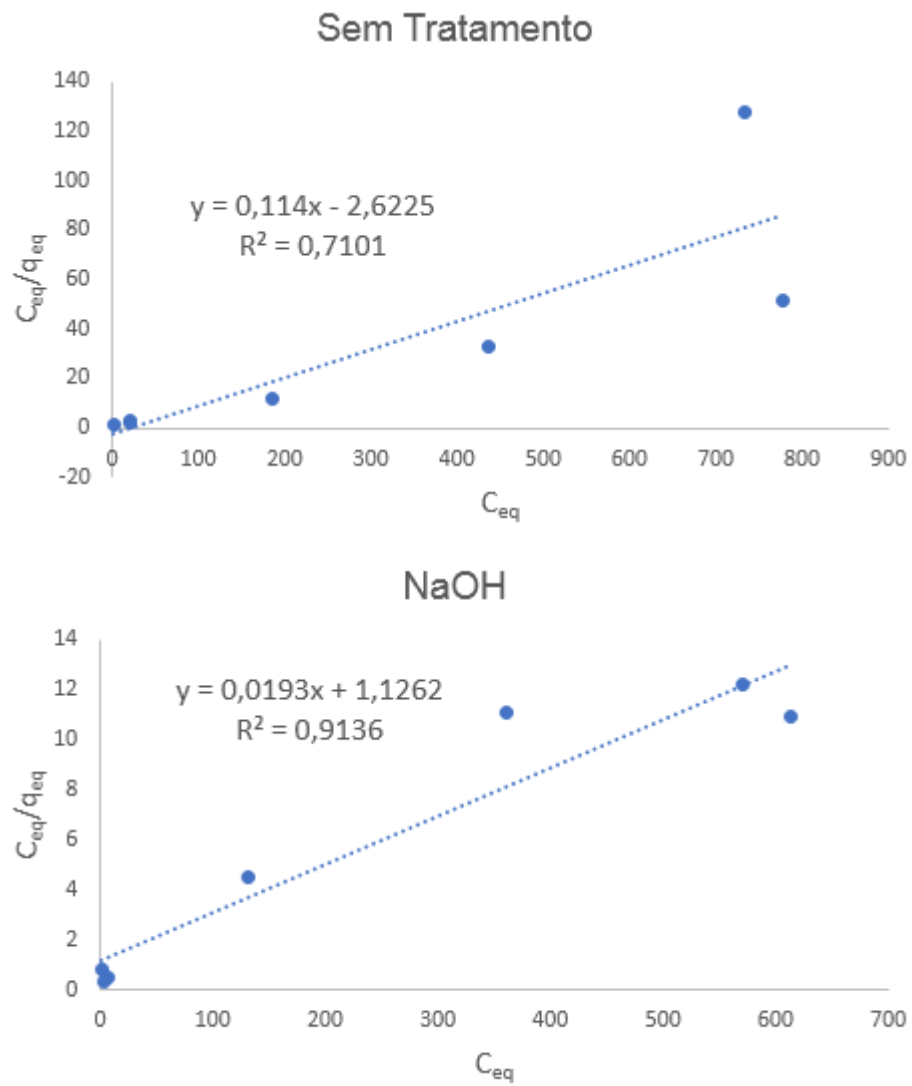




Figura 43: Isotermas de Freundlich com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B).

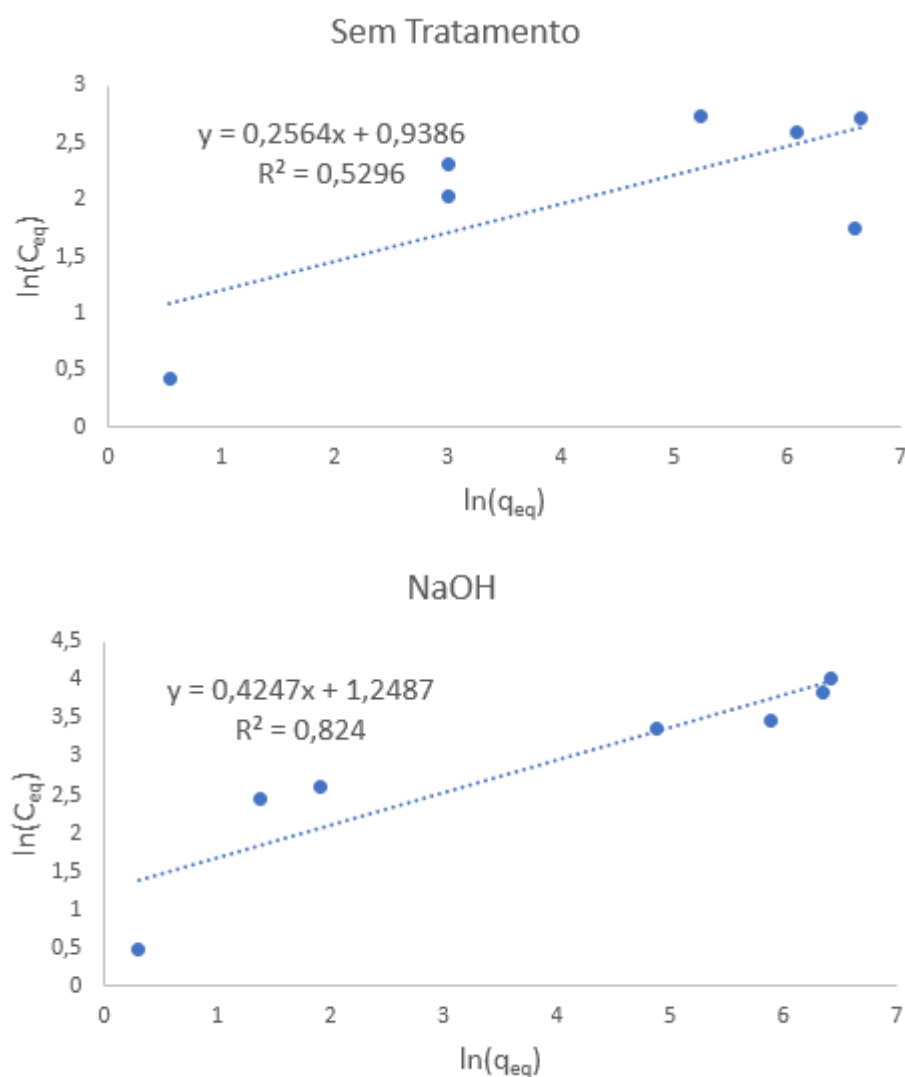


Tabela 13:  $R^2$  das isotermas de adsorção com  $\text{Cu}^{2+}$  para o farelo da casca de pinhão.

|                       | $R^2$ | Langmuir | Freundlich |
|-----------------------|-------|----------|------------|
| <b>Sem tratamento</b> |       | 0,7101   | 0,5296     |
| <b>NaOH</b>           |       | 0,9136   | 0,8240     |

Observa-se pela Tabela 13 que para ambas as amostras de farelo da casca de pinhão, sem tratamento e tratada com NaOH, os melhores  $R^2$  para definir o modelo de adsorção, são referentes a isoterma de Langmuir, 0,7101 e 0,9136 respectivamente. Este modelo de adsorção de Langmuir afirma que os

adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única espécie, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas.

Utilizando a equação da reta obtida pela isoterma de Langmuir, foram calculados para as amostras do farelo da casca de pinhão, sem tratamento e tratada com NaOH, a capacidade máxima de adsorção do material ( $Q_{\text{máx}}$ ) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente, e também a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção ( $K_L$ ). Através da equação da reta obtida na isoterma temos que o coeficiente angular é igual a  $1/Q_{\text{máx}}$  e o coeficiente linear  $1/Q_{\text{máx}} \cdot K_L$ , igualando aos valores encontrados nas equações da reta temos a capacidade máxima de adsorção e constante de Langmuir como mostra a Tabela 14 a seguir.

Tabela 14: Valores da capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de Langmuir para o  $\text{Cu}^{2+}$ .

|                       | $Q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | $K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------------|---|----------------------------------|
| <b>Sem tratamento</b> | 8,77  | 0,0435                           |
| <b>NaOH</b>           | 51,81                                       | 0,0171                           |

Nota-se que a capacidade máxima de adsorção do farelo da casca de pinhão tratada com NaOH é muito maior que a amostra sem tratamento, o que já era esperado devido as observações feitas quanto a porcentagem de remoção, que as amostras tratadas com NaOH obtiveram uma porcentagem de remoção maior. Uma possibilidade para que o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH possua uma capacidade adsorvativa maior que o farelo sem tratamento, é que, como citado anteriormente, que no tratamento os grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) desprotonaram grupamentos ácidos presentes na composição da biomassa do farelo da casca de pinhão, assim o farelo tratado com NaOH apresenta-se mais carregado negativamente comparado ao farelo sem tratamento, favorecendo assim a remoção de íons metálicos que possuem carga positiva.

### 5.6.2 Determinação da Isoterma de Adsorção com Azul de Metileno

Para a construção da isoterma da adsorção do corante azul de metileno utilizou-se apenas as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento e a tratada somente com NaOH.

A determinação da isoterma de adsorção do corante azul de metileno procedeu-se da mesma maneira que para o metal, onde os resultados obtidos após o processo de adsorção foram plotados no gráfico e obtidos a equação da reta e o  $R^2$ , assim comparando os  $R^2$  para as equações de Langmuir e Freundlich atribuiu-se qual seria a melhor isoterma para explicar o processo de adsorção.

Para isto ambas as equações foram linearizadas para uma equação de primeiro grau em termos de X e Y, como mostrado anteriormente e os termos plotados no gráfico para construção da curva, como mostram a Tabela 15 e as Figuras 44 e 45 a seguir.

Tabela 15: Valores calculados para os termos de X e Y, após adsorção de azul de metileno, para as equações de Langmuir e Freundlich para o farelo da casca de pinhão sem tratamento e tratada com NaOH.

|                  | Langmuir |                 | Freundlich    |            |
|------------------|----------|-----------------|---------------|------------|
|                  | X        | Y               | X             | Y          |
|                  | $C_{eq}$ | $C_{eq}/q_{eq}$ | $\ln(q_{eq})$ | $\ln(C_e)$ |
| Sem tratamento   | 2,019359 | 0,1574          | 2,552         | 0,7028     |
|                  | 3,13253  | 0,1029          | 3,4159        | 1,1418     |
|                  | 4,658635 | 0,0872          | 3,9781        | 1,5387     |
|                  | 19,96293 | 0,2716          | 4,2972        | 2,9939     |
|                  | 60,22861 | 0,6841          | 4,4778        | 4,0981     |
|                  | 89,49645 | 0,8207          | 4,6918        | 4,4942     |
|                  | 192,6599 | 1,7309          | 4,7123        | 5,2609     |
|                  | 291,8072 | 2,633           | 4,708         | 5,6761     |
|                  | 411,0967 | 3,9986          | 4,6329        | 6,0188     |
| Tratada com NaOH | 0,5454   | 0,0413          | 2,5804        | -0,606     |
|                  | 1,2879   | 0,0417          | 3,431         | 0,253      |
|                  | 2,6701   | 0,0495          | 3,9873        | 0,9821     |
|                  | 3,7652   | 0,0486          | 4,3508        | 1,3258     |
|                  | 5,8573   | 0,0576          | 4,6214        | 1,7677     |
|                  | 8,2484   | 0,0638          | 4,8626        | 2,11       |
|                  | 12,122   | 0,0775          | 5,05268       | 2,49505    |
|                  | 20,198   | 0,113           | 5,185878      | 3,005569   |
|                  | 31,486   | 0,1593          | 5,286821      | 3,449541   |

Figura 44: Isotermas de Langmuir com Azul de metileno para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B).

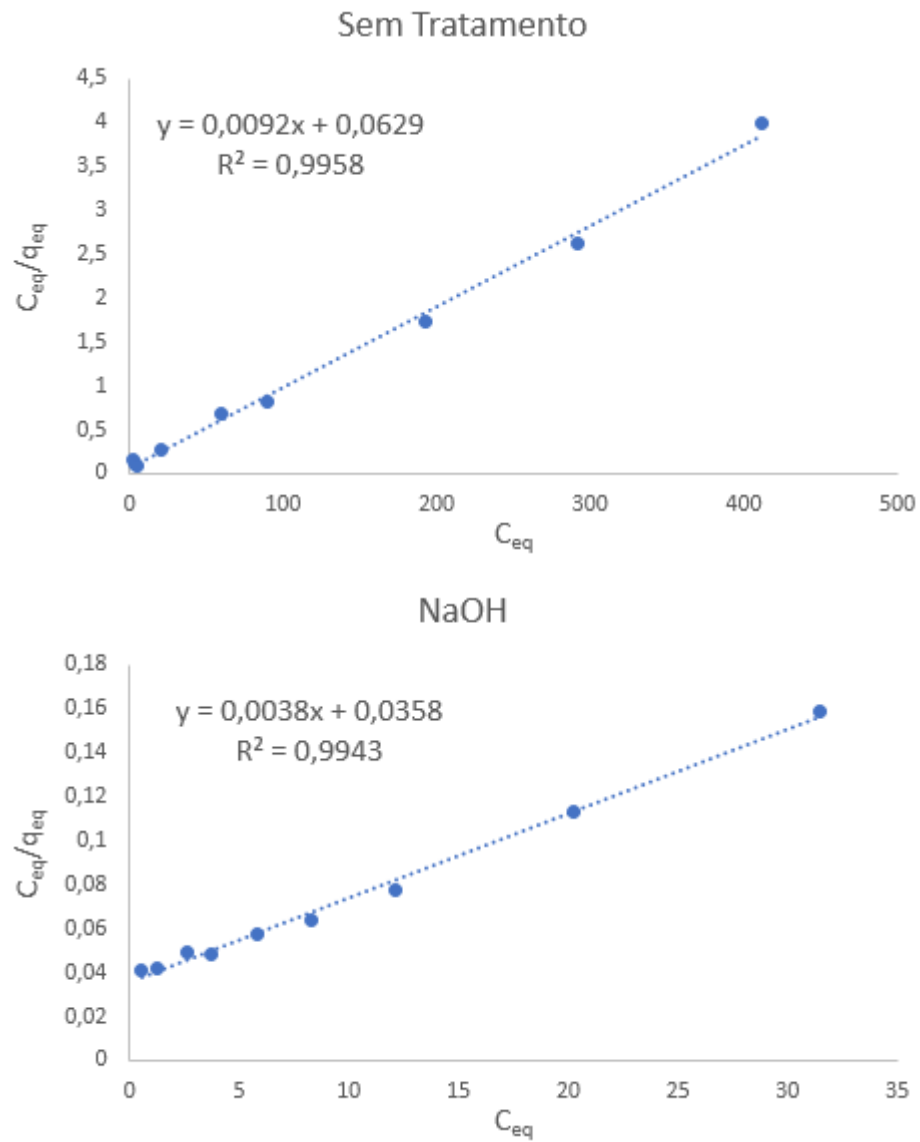


Figura 45: Isotermas de Freundlich com Azul de metileno para o farelo da casca sem tratamento (A) e tratada com NaOH (B).

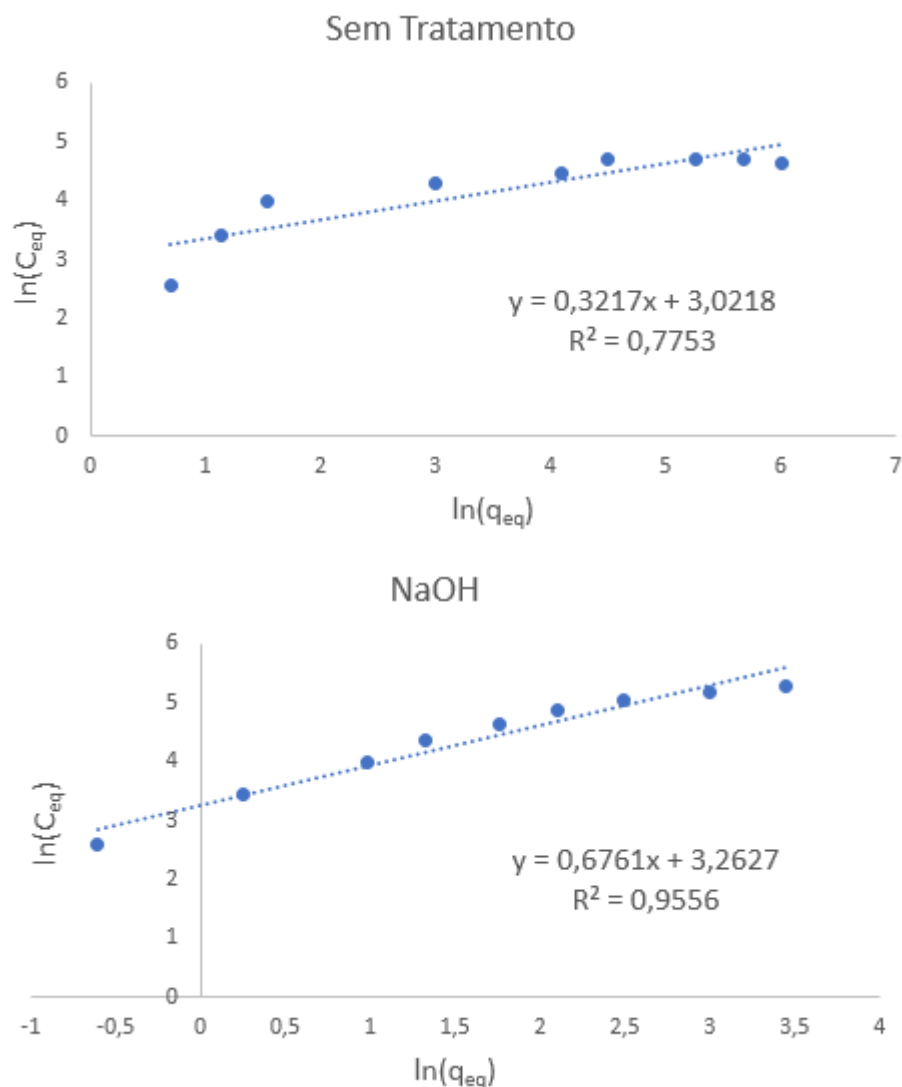


Tabela 16:  $R^2$  das isotermas de adsorção com Azul de metileno para o farelo da casca de pinhão.

| $R^2$                 | <b>Langmuir Freundlich</b> |        |
|-----------------------|----------------------------|--------|
| <b>Sem tratamento</b> | 0,9958                     | 0,7753 |
| <b>NaOH</b>           | 0,9943                     | 0,9556 |

Observa-se que novamente para ambas as amostras de farelo da casca de pinhão, sem tratamento e tratada com NaOH, os melhores  $R^2$  são referentes a isoterma de Langmuir que baseia que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos

por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única espécie, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas.

Assim também para o corante, azul de metileno, foram calculados para as amostras do farelo da casca de pinhão, sem tratamento e tratada com NaOH, a capacidade máxima de adsorção do material ( $Q_{\text{máx}}$ ) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente, e também a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção ( $K_L$ ), através da equação da reta obtida na isoterma, como mostrado anteriormente e os resultados apresentados na Tabela 17 a seguir.

Tabela 17: Valores da capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de Langmuir para o Azul de metileno.

|                       | $Q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--|-----------------------------|
| <b>Sem tratamento</b> | 108,69                                 | 0,1462                      |
| <b>NaOH</b>           | 263,16                                 | 0,1061                      |

Nota-se que a capacidade máxima de adsorção do farelo da casca de pinhão tratada com NaOH é muito maior que a amostra sem tratamento, mais que o dobro, o que já era esperado devido as observações feitas anteriormente quanto a porcentagem de remoção, que as amostras tratadas com NaOH obtiveram uma porcentagem de remoção do corante maior.

Comparativamente a capacidade máxima de adsorção entre o Cu<sup>2+</sup>, e o azul de metileno são bem distintas isto porque trata-se de materiais com características diferentes umas das outras, onde trata-se de um íon metálico e um corante com uma cadeia orgânica com certa complexidade.

Dentre as amostras do farelo da casca de pinhão, o farelo tratado apenas com NaOH possui, tanto para o Cu<sup>2+</sup> como para o azul de metileno, uma capacidade máxima de adsorção muito maior comparado ao farelo sem tratamento, entretanto ambas as amostras do farelo da casca de pinhão mostraram-se promissoras na remoção de materiais contaminantes pelo processo de adsorção.

Pode-se dizer que para a remoção de contaminantes catiônicos como o Cu<sup>2+</sup> e o azul de metileno, o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH irá possuir maiores

porcentagens de remoção comparado ao farelo sem tratamento. Entretanto para outros contaminantes como por exemplo fármacos, hormônios e até mesmo corantes aniônicos talvez a casca tratada com NaOH não seja a melhor opção.

Para a realização de um possível filtro utilizando o farelo da casca de pinhão ainda são necessários mais estudos com relação a remoção de outros contaminantes como fármacos, hormônios e outros corantes e metais, como citado anteriormente, testando outros tratamentos no farelo da casca de pinhão, como a queima, os tratamentos com ácidos, realização do carvão ativado, dentre outros.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo para verificar a potencialidade do farelo da casca de pinhão para remoção de íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e o corante azul de metileno em soluções aquosas, realizando pré-tratamentos na composição da biomassa da casca de pinhão encontrados na literatura. Com os pré-tratamentos com  $\text{HNO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  mais EDTA 5 mg  $\text{L}^{-1}$  e também NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e Ácido Cítrico 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , observou-se que para as análises físico-químicas para a caracterização das amostras, os resultados de infravermelho, raio X, FEG, EDS e termogravimetria não apresentaram mudanças significativas em cada uma das etapas dos pré-tratamentos e são semelhantes aos encontrados na literatura referentes a celulose, o que já era esperado pois grande parte da composição da biomassa do farelo da casca de pinhão é constituída de celulose e não apresentou prévia contaminação com espécies metálicas.

Para verificar a potencialidade do farelo da casca de pinhão e seus tratamentos realizou-se um ensaio de adsorção com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , onde a amostra tratada apenas com NaOH obteve os melhores resultados na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, entre todas as amostras testadas, com valores superiores a 97% de remoção para todas as diferentes concentrações, seguida pelas amostras de farelo de casca que passaram pelo pré-tratamento 2 completo (NaOH e ácido cítrico) e o farelo da casca sem tratamento que obtiveram remoções equivalentes, cerca de 82%. As amostras do pré-tratamento 1 ( $\text{HNO}_3$  e EDTA) obtiveram resultados insatisfatórios na remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , possivelmente pelos volumes maiores de  $\text{HNO}_3$  e EDTA utilizados no pré-tratamento 1, o que proporcionou que os taninos presentes no farelo das cascas de pinhão foram lixiviados em solução. Uma vez que segundo a literatura, apesar dos taninos não serem os responsáveis pela adsorção, a presença dos taninos e outros compostos em amostras de biomassa exerce grande influência na capacidade adsorviva do material, principalmente devido a grupamentos funcionais que agem como sítios para que ocorra o processo de adsorção.

Para otimizar o processo de adsorção realizou-se o planejamento fatorial para os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com as amostras de farelo da casca de pinhão sem tratamento, tratada com NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e Ácido Cítrico 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , estudando apenas duas variáveis, tempo de agitação e concentração do metal. Os resultados obtidos estatisticamente para todas as amostras de farelo, tanto adsorvidas com cobre

como com chumbo, foram que para todas as amostras a variável concentração do metal apresentaram-se significativas e exercem maior influência no nível baixo, onde apresenta concentração mais baixa de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ . A variável tempo de agitação para algumas amostras de farelo da casca de pinhão apresentaram-se significativas e para outras não foram significativas, entretanto em todas as amostras o valor de efeito da variável tempo de agitação foram sempre menores comparado ao valor de efeito da variável concentração do metal, sendo de menor significância para este processo de adsorção.

Realizou-se também um planejamento fatorial para a adsorção do corante azul de metileno estudando as mesmas duas variáveis, tempo de agitação e concentração do corante, entretanto os resultados estatísticos obtidos não foram relevantes, pois a capacidade adsorviva das amostras de casca de pinhão para as concentrações estudadas foram elevadas, obtendo porcentagens de remoção do corante superiores a 69% e 98% para amostras do farelo sem tratamento e tratada com NaOH respectivamente.

Para a determinação da isoterma de adsorção os resultados obtidos após os ensaios de adsorção foram plotados no gráfico, obtendo-se a equação da reta e o  $R^2$ , de tal forma que quando comparados os  $R^2$  para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich, atribuiu-se qual isoterma seria melhor representativa do processo de adsorção. Para ambas as amostras do farelo da casca de pinhão sem tratamento ou tratada com NaOH tanto para o azul de metileno como para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  os melhores  $R^2$  foram referentes a isoterma de Langmuir, na qual, os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única espécie, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas.

A capacidade máxima de adsorção do farelo da casca de pinhão tratada com NaOH é muito maior que a amostra sem tratamento, tanto para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  como o azul de metileno, o que já era esperado devido as observações feitas quanto a porcentagem de remoção, que as amostras tratadas com NaOH obtiveram uma porcentagem de remoção maior. Uma possibilidade para que o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH possua uma capacidade adsorviva maior que o farelo sem tratamento, é que no tratamento os grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) desprotonaram grupamentos ácidos presentes na composição da biomassa do farelo da casca de

pinhão, assim o farelo tratado com NaOH apresenta-se mais carregado eletronegativamente comparado ao farelo sem tratamento, favorecendo assim a remoção de íons metálicos que possuem carga positiva e o azul de metileno que é um corante catiônico.

De maneira geral as amostras de farelo da casca de pinhão mostraram-se promissoras para a remoção de íons metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e também do corante azul de metileno, entretanto mais estudos ainda são necessários para melhor elucidar este processo de adsorção.

## REFERÊNCIAS

- ABD EI-LATIF, M. M. et al. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, New York, v. 6, n. 6, p. 267-283, June 2010.
- ABDALLAH, R.; TAHA, S. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigates*. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 195/196, p. 69-76, July 2012.
- ALVES, J. C. et al. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p. 1329-1336, 2008.
- ALLEN, S.J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P.A.; Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresour. Technol**, 88, 143, 2003.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Springer, 1990.
- AQUINO, F.M.; Cultivo da *Araucaria angustifolia*: Análise de Viabilidade Econômica financeira; **BRDE**, 2005.
- ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 4, 2010. (Electronic) 1754-6834 (Link). Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20178562> >.
- ASGHAR, H. M. A. et al. Wastewater treatment by adsorption with electrochemical regeneration using graphite-based adsorbents. **Journal Application Electrochemical**, New York, v. 42, n. 9, p. 797-807, Sept. 2012.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427
- AVILA-CAMPOS, M.J. Metais Pesados e seus Efeitos. Disponível em:<[http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais\\_pesados\\_e\\_seus\\_efeitos.htm](http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm)> Acesso em: 24 de Novembro de 2017.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA No 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011

BRASIL. RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. AMBIENTE, C. N.

BRASIL, J. L., EVA, R. R., MILCHAREK, C. D., MARTINS, L. C., PAVAN, F. A., SANTOS. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr (VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, 133, 143-153. 2006

CHEN, H.; ZHAO, J.; DAI, G. Silkworm exuviae-a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1320-1327, Feb. 2011.

CHOWDHURY, S. et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, Amsterdam, v. 265, n. 1/3, p. 158-168, Jan. 2011.

COELHO, T. L., Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina. 2006. 73 p. Dissertação (Mestrado). **Curso de Pós-Graduação em Química**, Florianópolis, 2006.

CONSTANTIN, M. et al. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by a ion-exchanger based on pullulan microspheres. **Carbohydrate Polymers, Barking**, v. 91, n. 1, p. 74-84, Jan. 2013.

CONDENUNSI, B.R., MENEZES, E.W., GENOVESE, M.I., COLLI C. Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds, **Journal Agric. Food Chem** 52 3412–3416 - 2004.

CRINI, G.; PEINDY, H.N.; **Dyes Pigment.**, 70, 204, 2005.

DAÂSSI, D. et al. Application of response surface methodology to optimize decolourization of dyes by the laccase-mediator system. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 108, p. 84-91, Oct. 2012.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interfaces Science*. v. 93, p. 135-224, 2001.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2, p. 220-229, Sept. 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B.; *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*; **RiMa**: São Carlos, 2005.

DUMITRIU, S. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, Second Edition. Second. **CRC**, 1998.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, London, v. 95, n. 1, p. 102-111, Oct. 2012.

FERREIRA, J. M. et al. Equilibrium and kinetic study of  $Pb^{2+}$  biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193; 2007.

FREUNDLICH, H.; Adsorption in Solution. Zeitschrift für **Physikalische Chemie**, 57, 384-470, 1906.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-18, Mar 2011. (Electronic) 0301-4797 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21138785> >.

HO, Y.S.; HUANG, C.T.; HUANG, H.W.; Equilibrium Sorption Isotherm for Metal Ions on Tree Fern. **Process Biochemistry**, 37, 1421-1430, 2002.

KARNITZ, O., JR.; GURGEL, L. V. A.; DE FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 643-650, 2009.

KEHRING, H. A.; MALM, O.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; BAÊTA, A. P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara. **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, 377-384, 2011.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose. In: (Ed.). **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. Weinheim: WILEY-VCH, 1998.

KLEN, M. R. F. et al. Adsorption kinetics of blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: effect of pH, temperature, and pretreatment. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 9, p. 4369-4381, Sept. 2012.

KUMAR, S.; RANI, S.; MAHAJAN, R. K.; ASIF, M.; GUPTA, V. K. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 19-27, 2015.

KURNIAWAN, A. et al. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended Langmuir model. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 189/190, p. 264-274, May 2012.

LANGMUIR, I.; **J. Am. Chemistry. Soc.**, 40, 1361, 1918.

LIMA, E. C., ROYER, B., VAGHETTI, J. C. P., BRASIL, J. L., SIMON, N. M., SANTOS, A. A., Jr., et al. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, 140, 211-220. 2007

MCKAY, G.; OTTERBURN, M.S.; SWEENEY, A.G.; **Water Research.**, 14, 15, 1980.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P., Unit Operations of Chemical Engineering; **McGraw-Hill Book Company**: New York, 1985.

MOHAMMAD, M. et al. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 363-372, July 2010.

MONTEIRO, R. A. Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco. 2009. 86 f. Dissertação(Mestrado). Propgrama de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, São Paulo, 2009.

MÜLLER-HAGEDORN, M. et al. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.68, n.1, p.231-249, 2003.

ONCEL, M. S.; MUHCU, A.; DEMIRBAS, E.; KOBAY, M. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 989-995, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry; **Brooks Cole**: South Melborne, 2001.

PATNAIK, P. **Handbook of inorganic chemicals** New York: McGraw-Hill, 2002.

PERALTA, R. M.; KOEHNLEIN, E. A.; OLIVEIRA, R. F.; CORREA, V. G.; CORREA R. C. G.; BERTONHA, L.; BRACHT, A.; FERREIRA, I. C. F. R. Biological activities and chemical constituents of *Araucária angustifolia*: An effort to recover a species threatened by extinction. **Trends in Food Science & Technology**. 54, 85-93. 2016.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 70-80, May 2010.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V.R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Eng. Sanitária Ambiental**. v.11,n.1, 21-26. 2006.

ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; CALVETE, T.; VESES, R.C.; J. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study. **Journal Hazardous Materials**. 164, 1213, 2009.

SANTOS, A. J.; CORSO, N. M.; MARTINS, G.; BITTENCOURT, E. Asbestos produtivos e comerciais do pinhão no estado do Paraná. **Revista Floresta**, 32 (2): 163-169. 2002

SETHILKUMAR, S. et al. Electrochemical oxidation and aerobic biodegradation with isolated bacterial strains for dye wastewater: combined and integrated approach. **Electrochimica Acta**, New York, v. 77, n. 30, p. 171-178, Aug. 2012.

SMICIKLAS, I. D.; MILONJIC, S. K.; PFENDT, P.; RAICEVIC, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, 18, 185, 2000.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SUN, R.-C. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. **Elsevier**, 2010.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Elsevier, 1990.

TANG, H. et al. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 209/210, p. 218-225, Mar. 2012.

TASKER, S.; BADYAL, J.P.S.; BACKSON, S.C.E.; RICHARDS, R.W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, vol. 35, pag. 4717, 1994.

TEKAYA, N.; SAIAPINA, O.; BEN OUADA, H.; LAGARDE, F.; BEN OUADA, H.; JAFFREZIC-RENAULT, N. Ultra-sensitive conductometric detection of heavy metals based on inhibition of alkaline phosphatase activity from *Arthrospira platensis*.



**Bioelectrochemistry**, v. 90, p. 24-9, Apr 2013. (Electronic) 1567-5394 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23174485> >.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Treatment of Chromium plating process effluents with ion exchange resins. **Waste Management**, v. 21, p. 6, 2001.

TONG, S. et al. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. Bulletin of the World Health Organization, **Switzerland**, v. 78, n. 9, p. 1068-1077, 2000.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption. Saint-Lambert, Quebec: BV-Sorbex, Inc., 2004. 326 p.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 275-287, 2002.

WEBER W.J.; Physicochemical Processes for Water Quality Control; Wiley: New York, 1972.