



Universidade Estadual de Goiás
Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais do Cerrado

DAYANE DE JESUS AMORIM

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DAS CASCAS
TRITURADAS DE PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb.) NA ADSORÇÃO DE ÍONS
Pb(II) EM ÁGUAS**

Anápolis

2015

DAYANE DE JESUS AMORIM

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DAS CASCAS
TRITURADAS DE PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb.) NA ADSORÇÃO DE ÍONS
Pb(II) EM ÁGUAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
Stricto Sensu em Recursos Naturais do Cerrado, da
Universidade Estadual de Goiás para obtenção do título de
Mestre em Recursos Naturais do Cerrado.

Orientadora: Prof.^a Dra Cleide Sandra Tavares Araújo

Anápolis

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS – UEG
CÂMPUS ANÁPOLIS

Ficha Catalográfica na fonte

Helena Carvalho Sicsú
Bibliotecária CRB1/1987

Amorim, Dayane de Jesus.

Caracterização e avaliação da potencialidade das cascas trituradas de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na adsorção de íons Pb(II) em águas / Dayane de Jesus Amorim. Anápolis, 2015.

79 f.

Dissertação (Mestrado) *Stricto Sensu* em Recursos Naturais do Cerrado, da Universidade Estadual de Goiás como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais do Cerrado.

Orientadora: Prof.^a Dra Cleide Sandra Tavares Araújo.

1. Meio ambiente - contaminação. 2. Preservação ambiental - biodegradabilidade. 3. Pequi - potencialidades. 4. Proteção ambiental – água. 5. Chumbo. 6. Meio ambiente - Dissertação. I. Título.

CDU – 570(043)
A524c

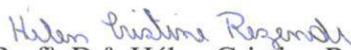
DAYANE DE JESUS AMORIM

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
POTENCIALIDADE DAS CASCAS TRITURADAS DE PEQUI
(*Caryocar brasiliense* Camb.) NA ADSORÇÃO DE ÍONS Pb(II)
EM ÁGUAS**

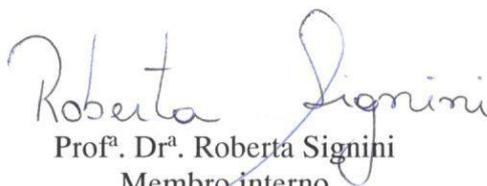
Dissertação defendida no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos
Naturais do Cerrado da Universidade Estadual de Goiás,
para a obtenção do grau de Mestre, aprovada em 26 de fevereiro de 2015, pela
Banca Examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof^ª. Dr^ª. Cleide Sandra Tavares Araújo
Presidente da Banca
Universidade Estadual de Goiás



Prof^ª. Dr^ª. Hélen Cristine Rezende
Membro externo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof^ª. Dr^ª. Roberta Signini
Membro interno
Universidade Estadual de Goiás

“Dedico esse trabalho ao meu Deus, por ser minha fortaleza no dia da angústia, e aos meus amados pais e irmãos pela compreensão, carinho e amor incondicional!”

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo seu imensurável amor e fidelidade. Te agradeço Senhor pelo dom da vida e por me proporcionar tantas oportunidades!

Aos meus amados pais, Davidson e Francisca, pelo amor incondicional e por serem a base da minha existência. Amo vocês!

Aos meus queridos irmãos Lidiany, Leandro, Fernanda e Gabriel por serem tão importantes e especiais na minha vida. Amo vocês!

Aos cunhados Mirley e Josiel pelo imenso apoio, carinho e estímulo!

Aos meus Pastores Marciel e Jane, Reinaldo e Marlene pelas palavras de encorajamento e pelas orações!

Aos meus inestimáveis amigos pela compreensão, carinho e incentivo!

À minha orientadora Prof.^a Dra Cleide Sandra Tavares Araújo pelo direcionamento, amizade, cumplicidade e paciência. Muito obrigada!

Aos novos amigos e companheiros de laboratório Érica e Túlio pela imensa colaboração e parceria!

Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, pelas valiosas críticas e sugestões!

À Prefeitura Municipal de Rio Quente e à Secretaria Municipal de Meio Ambiente pela parceria!

Aos nobres Colegas de trabalho: Andrei, Ercílio, Genor, Ludymila, Márcio e Valterson pelo apoio e companheirismo!

Ao meu querido amigo Andrei pela amizade e por partilhar essa caminhada de tantas lutas e conquistas!

A todos os professores que fizeram parte da minha história acadêmica, em especial aos do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Recursos Naturais do Cerrado (RENAC)!

À Coordenação e à Secretaria do RENAC, na pessoa da Nina, pelo excelente trabalho desenvolvido.

Ao Auxílio de Pesquisa CAPES/FAPEG AUXPE 2036/2013.

Ao Programa de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP)/Lei Estadual n.18.332/2013.

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente com a execução deste trabalho!

Muito obrigada!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

“Mas a sabedoria que vem do alto é antes de tudo pura; depois, pacífica, amável, compreensiva, cheia de misericórdia e de bons frutos, imparcial e sincera.”

(Tiago 3:17)

RESUMO

O crescimento populacional e conseqüentemente das atividades industriais contribuem para o agravamento dos problemas ambientais. A contaminação do meio ambiente, mais precisamente dos recursos hídricos, é motivo de grande preocupação especialmente pela eminente possibilidade de escassez de água no planeta. Entre os diversos tipos de contaminantes, os íons metálicos configuram entre os mais preocupantes pela não biodegradabilidade, não apresentar atividade biológica e geralmente tendem a se acumular em organismos vivos, causando inúmeras doenças. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade das cascas trituradas do Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), *in natura* como adsorvente natural na remoção de íons Pb(II) em sistemas aquosos. Os parâmetros avaliados foram: pH da solução, massa do adsorvente (mg), e tempo de agitação (minutos). A quantificação do teor de Pb(II), antes e após a adsorção, foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) e as condições utilizadas foram: pH = 7; Tempo de agitação = 20 minutos; Massa do adsorvente = 25,0 mg; Volume = 15 mL e Granulometria ($115 \leq G \leq 100$ mesh). Observou-se uma remoção de íons Pb(II) de 90% para a solução sintética a partir de solução padrão de Pb(II) de grau analítico com concentração 1000 mg L^{-1} . A metodologia foi aplicada para o tratamento de resíduo gerado em aulas experimentais de Química Analítica I dos cursos de graduação desta Instituição de Ensino. Para este ensaio os valores obtidos de remoção foram 85,3%. O valor da capacidade máxima adsorviva (CMA) de íons Pb(II) pelo adsorvente 42 mg g^{-1} , foi obtido com a construção da isoterma de adsorção, determinando-se graficamente a quantidade máxima (mg) do analito que pode ser adsorvido em uma massa de adsorvente (g). A isoterma de adsorção foi linearizada segundo os modelos matemáticos de Langmüir e Freundlich, com coeficientes de correlação linear 0,9971 e 0,9904 respectivamente, sinalizando que os dois modelos são adequados para avaliar a adsorção de íons Pb(II) pelas cascas trituradas do Pequi em águas, em virtude da heterogeneidade do material e possivelmente com formação de monocamadas e multicamadas. Para a caracterização do material foram utilizadas técnicas como Espectrometria no Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos indicam potencialidade das cascas trituradas de Pequi *in natura* como material adsorvente para a remoção de íons Pb(II) em soluções aquosas.

Palavras-chave: Pequi. Águas. Chumbo. Adsorção.

ABSTRACT

Population growth and consequently industrial activities contribute to the worsening of environmental problems. Contamination of the environment, specifically water resources, is of great concern especially the imminent possibility of water shortage on the planet. Among the various types of contaminants, metal ions constitute among the most worrying by not biodegradable, not present biological activity and generally tend to accumulate in living organisms, causing numerous diseases. This study aims to evaluate the potential of the crushed shells of Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), *in natura* as a natural sorbent for the removal of Pb(II) ions in aqueous systems. The parameters evaluated were: pH of the solution, adsorbent mass (mg), and stirring time (minutes). The quantification of the content of Pb(II) before and after adsorption was performed Spectrometry Flame Atomic Absorption (FAAS) and conditions were used: pH = 7; Stirring time = 20 minutes; Weight = 25.0 mg of the adsorbent; Volume = 15 ml and particle size ($115 \leq G \leq 100$ mesh). There was a removal Pb(II) from 90% to synthetic solution from the standard solution of Pb(II) concentration with analytical grade 1000 mg L^{-1} . The methodology was applied to the treatment of waste generated in experimental classes of Analytical Chemistry I of undergraduate courses of this Education Institution. For this test the values obtained were 85.3% removal. The value of the maximum adsorption capacity (BWC) Pb(II) ions by the adsorbent 42 mg g^{-1} , was obtained with the construction of the adsorption isotherm, by determining graphically the maximum amount (mg) of analytic that can be adsorbed a mass of adsorbent (g). The adsorption isotherm was linearized according to the mathematical models of Langmüir and Freundlich, with linear correlation coefficients 0.9971 and 0.9904 respectively, indicating that the two are adequate to evaluate the adsorption of Pb(II) ions by crushed shells of Pequi in waters, because of the heterogeneity of the material and possibly with formation of monolayers and multilayers. For the characterization of the material were used techniques like Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results indicate potential of the crushed shells of Pequi in nature as adsorbent for the removal of Pb(II) ions in aqueous solutions.

Keywords: Pequi. Waters. Lead. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Classificação das isotermas, segundo Giles	28
Figura 2 –	Fluxograma representando os principais tipos de adsorventes	29
Figura 3 –	Fluxograma representando os principais tipos de adsorventes naturais	31
Figura 4 –	Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos	32
Figura 5 –	Pequizeiro nos períodos de floração e frutificação	36
Figura 6 –	Morfologia do fruto Pequi	37
Figura 7 –	Partes internas do fruto e dos pirênios	37
Figura 8 –	Instrumentação	40
Figura 9 –	Fluxograma representando a metodologia utilizada no preparo das amostras	41
Figura 10 –	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) para a casca de Pequi	49
Figura 11 –	Espectros de infravermelho das cascas de Pequi antes e após adsorção de Pb(II)	50
Figura 12 –	Perfil DTA e TGA para as cascas do Pequi	52
Figura 13 –	Difratograma de Raios X da casca de Pequi <i>in natura</i>	52
Figura 14 –	Micrografias da casca de Pequi <i>in natura</i> (a) e da casca de Pequi após adsorção de 10 mg L^{-1} de Pb(II) (b), 100 e 20 μm	53
Figura 15 –	Análise da energia dispersiva (EDS) da casca de Pequi <i>in natura</i> (a) e da casca de Pequi após adsorção de 10 mg L^{-1} de Pb(II) (b)	54
Figura 16 –	Efeito da variação do pH em função da adsorção de íons Pb(II) utilizando cascas de Pequi como adsorvente	55
Figura 17 –	Efeito da variação da massa do adsorvente em função da adsorção de íons Pb(II) utilizando cascas de Pequi como adsorvente	56
Figura 18 –	Efeito da variação do tempo em função da adsorção de íons Pb(II) utilizando cascas de Pequi como adsorvente	57
Figura 19 –	Estudo do Tempo de Equilíbrio para adsorção de íons Pb(II) utilizando a casca triturada de Pequi (a) e imagem ampliada dos pontos iniciais (b).....	58
Figura 20 –	Isoterma de Adsorção	59
Figura 21 –	Linearização segundo os modelos de Langmüir (a) Freundlich (b)	60
Figura 22 –	Linearização segundo os modelos Pseudo primeira ordem (a) e Pseudo-segunda ordem (b).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Constituintes da polpa, amêndoa e casca do pequi (%)	38
Tabela 2 –	Parâmetros dos modelos de isoterma Langmüir e Freundlich	60
Tabela 3 –	Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem na adsorção de Pb(II) pelas cascas de Pequi	63
Tabela 4 –	Resultado do estudo de remoção de íons Pb(II) na amostra	64

LISTA DE EQUAÇÕES

- (1) $Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m}$ 45
- (2) $1/Q_e = 1/Q_{\max} + 1/b \cdot Q_{\max} \times 1/C_e$ 61
- (3) $\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{Q_e} \right) t$ 62
- (4) $\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 t$ 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_e	Concentração do íon metálico na solução em equilíbrio (mg L ⁻¹)
Q_e	Quantidade do íon metálico adsorvido por unidade de massa (mg g ⁻¹)
Q_{max}	Quantidade máxima do íon metálico adsorvido por unidade de massa (mg g ⁻¹)
PCZ	Ponto de Carga Zero
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
TGA	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CMA	Capacidade Máxima de Adsorção
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
rpm	Rotações por minuto
R²	Coefficiente de correlação
K₁	Constante da equação do modelo de Pseudo-primeira ordem
K₂	Constante da equação do modelo de Pseudo-segunda ordem
Q_t	Quantidade do analito no tempo t
b	Parâmetro de Langmüir relacionado com as forças de interação adsorvente-adsorbato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

V Volume (mL)

m Massa (mg)

pH_i pH inicial

pH_f pH final

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Considerações Gerais	20
3.2	Remediação de Ambientes Contaminados	22
3.3	Chumbo	24
3.4	Adsorção	26
3.5	Adsorventes	29
3.6	Adsorventes Naturais	30
3.7	Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i> Camb.)	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Reagentes, Soluções e Amostras	39
4.2	Instrumentação	40
4.3	Preparação do Adsorvente	41
4.4	Caracterização do Material Adsorvente	42
4.5	Otimização do Sistema	43
4.5.1	Efeito da Variação do pH do Sistema	43
4.5.2	Efeito da Variação do Tempo de Agitação	44
4.5.3	Efeito da Variação da Massa do Adsorvente	44
4.6	Avaliação do Tempo de Equilíbrio	44
4.7	Isoterma de Adsorção	45
4.8	Estudo Cinético	46
4.9	Amostra	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização do Adsorvente	48
5.1.1	pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	48
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	49
5.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	51
5.1.4	Difração de Raios-X (DRX)	52

5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
5.2	Estudos de Adsorção	54
5.2.1	Efeito da Variação do pH	54
5.2.2	Efeito da Variação do Massa do Adsorvente	55
5.2.3	Efeito da Variação do Tempo	56
5.3	Estudo do Tempo de Equilíbrio	57
5.4	Isotermas de Adsorção	59
5.5	Cinética de Adsorção	61
5.6	Amostra	64
6	CONCLUSÃO	65
7	PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O mundo, impulsionado pelo capitalismo e suas estratégias de marketing, vivencia um aumento exponencial da produção industrial para atender as demandas do mercado, comprometendo a conservação do meio ambiente e da qualidade de vida das gerações presentes e vindouras (JACOBI; BESEN, 2011).

O crescente aumento da procura por bens duráveis e não duráveis associado ao crescimento populacional do planeta levou à necessidade de um desenvolvimento industrial e tecnológico que trouxe consigo impactos ambientais (MARTINS et al., 2013). A poluição do meio ambiente torna-se, então, um dos problemas graves atraindo a atenção de pesquisadores (XIAO et al., 2012). Logo, pode-se associar o desenvolvimento industrial aos altos níveis de contaminação do ambiente, mais precisamente de recursos hídricos, seja pela negligência no tratamento de seus dejetos antes do descarte em rios e lagos, seja por acidentes frequentes (JORDÃO et al., 1999).

A água é um elemento vital para todo e qualquer ser vivo que habite o planeta, verdadeiro bem da vida, sendo imprescindível para o atendimento das necessidades básicas, para o fornecimento e produção de alimentos. Na natureza existe em forma líquida, sólida e de vapor, nos oceanos, mares, nas calotas de gelo, geleiras, em lagos, rios, solos e na atmosfera (COMIN, 2012). Segundo Silva (2011), a quantidade de água no planeta é de cerca de 1.500 milhões de quilômetros cúbicos, sendo 97% de águas salgadas, constituídas pelos oceanos e mares, 2,25% em forma sólida nas calotas polares e geleiras; 0,72% das águas estão nos rios e lagos e 0,03% encontram-se na atmosfera.

O Brasil ocupa posição privilegiada no mundo em relação à disponibilidade hídrica, com 12% da água doce do planeta, fator que tem favorecido a discussão dessa riqueza em detrimento a outros países como Israel, que tem investido em usinas de dessalinização da água do mar, medida que onera grandemente o bem da vida (FRANCO, 2011). É importante salientar que, a indústria é o terceiro maior uso do País em termos de vazão de retirada de água dos rios e o quarto em consumo, perdendo apenas para a irrigação, uso por animais e consumo urbano, respectivamente, sendo que em algumas bacias corresponde ao principal uso da água como é o caso na bacia do Tietê, por exemplo, que responde por 45% da vazão de retirada para essa finalidade (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2014). Dessa forma, a disponibilidade desse recurso em quantidade e qualidade adequadas para o consumo e utilização é imprescindível (RAJ; KARDAM; SRIVASTAVA, 2013).

A poluição de corpos d'água não configura apenas a degradação desse recurso, mas também compromete a vida no planeta, com a morte e até a extinção de animais, devido a poluição de córregos e rios, comprometendo a cadeia alimentar. A deposição indiscriminada de lixo em aterros inadequados também é uma fonte de contaminação dos corpos hídricos (ADEYEMI et al., 2009). O aumento dos resíduos gerados decorrentes do rápido crescimento populacional superam os esforços que vêm sendo realizados na tentativa de reduzir a quantidade dos poluentes no ambiente, provocando desequilíbrio em ecossistemas aquáticos, causando graves impactos à biota (MIRANDA; SILVA, 2011).

A Constituição Federal defende o desenvolvimento sustentável mediante a racionalização do uso dos recursos ambientais, da preservação e recuperação do meio ambiente e do controle da poluição e da degradação ambiental. No que tange à degradação e à poluição coube a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/1981) o dever de defini-los de forma abrangente e clara, visando proteger não só o meio ambiente, mas também a sociedade, a saúde e a economia, no art. 3º, incisos II e III (BRASIL, 1981).

Assim degradação da qualidade ambiental pode ser entendida como a alteração adversa das características do meio ambiente (BRASIL, 1981). Por sua vez, a poluição é a espécie da degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota ou as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (CAMPOS, 2014).

Entre as classes de contaminantes de recursos hídricos os íons metálicos, produtos farmacêuticos, pesticidas e corantes configuram como contaminantes em potencial (MARTINS et al., 2013). Os íons metálicos merecem atenção pelo fato de não serem biodegradáveis e geralmente tendem a se acumular em organismos, causando muitas vezes inúmeras doenças (GOOGERDCHIAN; MOHEB; EMADI, 2012). Os metais encontram-se presentes em ciclos biogeoquímicos no ambiente naturalmente, porém o aumento significativo na concentração destas espécies principalmente devido às atividades industriais e agrárias tem sido motivo de preocupação (ASSIS, 2012).

O chumbo por ser um metal amplamente utilizado, é facilmente encontrado na forma ionizada Pb(II) poluindo o solo, a água e o ar, o que provoca danos aos seres vivos, devido ao seu efeito bioacumulativo, associado a toda cadeia trófica (GONÇALVES JÚNIOR., 2013). É um elemento não essencial à vida humana, tóxico sem funções fisiológicas conhecidas no

organismo, sendo que plantas e os animais podem absorver esse metal tornando-se fontes em potencial de contaminação (SOUZA et al., 2010).

Métodos convencionais como, filtração, osmose reversa, extração com solvente, precipitação química e técnicas de separação por membranas, entre outros, são amplamente utilizadas, porém demandam custos elevados em relação à implantação e operação (GOOGERDCHIAN; MOHEB; EMADI, 2012).

Em que pese à remediação química de áreas contaminadas por íons metálicos, tornam-se necessário, a busca e desenvolvimento de métodos simples e de baixo custo, que permitam removê-los do meio ambiente através de práticas sustentáveis e métodos que utilizem tecnologias limpas (CHATTERJEE; BHATTACHARJEE; CHANDRA, 2010). Neste contexto, torna-se necessário a busca de técnicas para a remediação dos compartimentos ambientais contaminados e a adsorção é atrativa figura entre as que estão sendo amplamente investigadas com esta finalidade (GONÇALVES JÚNIOR., 2013).

Adsorção utilizando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de contaminantes, porém o alto custo restringe o seu uso, motivo pelo qual alternativas mais baratas e eficazes tem sido priorizadas (HSU, 2009). O uso de adsorventes naturais em remediação de ambientes contaminados por íons metálicos em solução, entre eles os subprodutos agroindustriais tem sido investigados especialmente pelo baixo custo e disponibilidade (LIMA; FERREIRA, 2011).

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas de estrutura cristalina ou amorfa, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (ORTIZ, 2000). No geral os adsorventes podem ser divididos em naturais e sintéticos, entre eles: bagaço da cana de açúcar (SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011), café (AZOUAOU et al., 2010), casca da laranja (LIANG; GUO; TIAN, 2011), casca de arroz (SHAFEY, 2010), casca de soja (JIA, 2011), torta de moringa (ARAÚJO et al., 2010; GONÇALVES JÚNIOR et al., 2013; MENHEGEL et al., 2013), casca de pinus (GONÇALVES JÚNIOR et al., 2012; STREY et al., 2013), casca de coco verde (SILVA et al., 2013), casca de amendoim (NUNES, 2014), vermicomposto (ALVES; COELHO, 2008), mineral magnetita (ORTIZ, 2000), nanotubos de carbono (MACHADO, 2011), resina de troca iônica (SIQUEIRA; SILVA; SILVA, 2011), argilas (ALVES, 2013), polímeros sintéticos (MAIA; GARCIA, 2007), carvão ativado (SCHNEIDER, 2008).

Adsorvente natural é termo que designa qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica (MATOS, 2007).

A biomassa lignocelulósica é constituída basicamente por macromoléculas de lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, como grupos carbonilas, carboxilas, amina e hidroxilas, apresentam habilidade de adsorverem os metais por fenômenos de troca iônica e/ou de complexação (SILVA; FERNANDES, 2010).

Embora a aplicação dos materiais alternativos na adsorção de metais tóxicos em efluentes industriais e de laboratórios de pesquisa seja escassa, alguns trabalhos evidenciam que esta estratégia apresenta potencial. Isso justifica a pesquisa de novos materiais de baixo custo. Este é o caso do Pequi, um fruto típico desta região, cujas cascas (material lignocelulósico) são geralmente descartadas, as quais podem se tornar úteis na remoção de metais em efluentes líquidos.

O “Pequi” ou “Pequizeiro”, assim como é conhecida a espécie *Caryocar brasiliense* é uma espécie arbórea característica do cerrado brasileiro com ampla distribuição neste bioma (SILVA et al., 2012). A casca do seu fruto é espessa e rica em carboidratos, fibras, lipídios e proteínas, no entanto, geralmente não é utilizada, sendo então descartada (MIRANDA-VILELA, 2009).

O presente trabalho propõe caracterizar as cascas trituradas do “Pequi” (*Caryocar brasiliense* Camb.), *in natura*, sem nenhum tratamento químico prévio, por técnicas espectroscópicas e termogravimétricas e avaliar a sua potencialidade como adsorvente natural na remoção de íons Pb(II) em águas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do material na remoção de íons Pb(II) em sistemas aquosos e caracterizar as cascas trituradas do Pequi "*Caryocar brasiliense* Camb." por técnicas espectroscópicas e termogravimétricas.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o uso das cascas do Pequi como material adsorvente na remoção de íons metálicos em águas com ênfase no Pb(II), objetivando o desenvolvimento de tecnologias limpas;
- Determinar a Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) das cascas trituradas do Pequi na remoção de íons Pb(II) através da construção de isotermas de adsorção;
- Realizar estudos cinéticos e identificar o modelo mais adequado ao sistema, se Pseudo-primeira ordem ou Pseudo-segunda ordem para a adsorção de Pb(II);
- Caracterizar o material adsorvente por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Aplicar a metodologia proposta para o resíduo das aulas de Química Analítica Experimental I nesta Instituição de Ensino.

3 REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações Gerais

A água é um recurso natural indispensável à qualidade e manutenção da vida de todos os seres vivos (SIMPLÍCIO, 2014), além de tratar-se de um bem importante para vários usos, dentre os quais: insumo nos processos produtivos, navegação, irrigação, obtenção de energia, recreação, atividades econômicas dentre outros (LOUREIRO; PEREIRA, 2014).

O aumento do consumo deste recurso nas últimas décadas, impulsionado pelo crescimento populacional, da agroindústria, além da sua irregular distribuição territorial, tem incentivado a busca de alternativas para o uso sustentável deste bem impulsionado pelos estados soberanos, sua posse e movimentos sociais acerca dos processos de privatização (CAVALCANTI, 2014).

A água é um bem público fundamental para que se possa fruir dos direitos à vida, à saúde e ao meio ambiente ecologicamente equilibrado. Observa-se que, entre os direitos e garantias fundamentais, se incluem os direitos individuais e coletivos, os direitos políticos e os direitos sociais. Nesse último campo, destaca-se o direito à saúde; no que se refere aos direitos individuais e coletivos, o direito à vida e ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem indispensável à sadia qualidade de vida. Para a efetividade do exercício desses direitos fundamentais, é necessário que todos tenham acesso à água de qualidade adequada aos diversos tipos de uso (SIMPLÍCIO, 2014).

Consoante ao artigo 1º, incisos I e II da Política Nacional dos Recursos Hídricos - PNRH (Lei 9.433/97), a água é considerada um bem de domínio público, um recurso natural limitado dotado de valor econômico (BRASIL, 2009a).

Com o crescimento das atividades industriais e o aumento das concentrações demográficas o volume de detritos despejados aumentou bruscamente (ALMEIDA, 2010). O mundo está se tornando cada vez mais urbano, com a maioria da atual população mundial vivendo em cidades. A maior parte deste crescimento e a intensificação da urbanização ocorrerão em países em desenvolvimento que já sofrem de estresse hídrico (UNITED NATIONS, 1999).

Populações crescentes, especialmente quando concentradas em áreas urbanas, tendem a criar maiores volumes de resíduos domésticos e de esgoto, sobrecarregando rios e sistemas

de tratamento, o que resulta em águas cada vez mais poluídas, além de gerar volumes cada vez maiores de efluentes (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2011). A alta concentração de superfícies impermeáveis aumenta os volumes de água de escoamento de ruas, provocando o transporte de poluentes como óleos, metais tóxicos, borracha e outros resíduos automobilísticos para rios e cursos de água, além da redução do volume de água que infiltra no terreno também pode afetar a quantidade e a qualidade das águas subterrâneas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2011).

A relevância do tema, que envolve a manutenção da qualidade ambiental através da remediação de águas residuais é notória quando direcionada à saúde humana e ao bem estar social, razão pela qual, haja vista a obrigatoriedade e a importância de obtenção de condições padrões de emissão adotados para o controle de lançamentos de efluentes no corpo receptor, não podendo haver qualquer lançamento dessas águas sem o prévio tratamento (CAMPOS, 2014).

Entre as características químicas mais importantes, destacamos o fato da água ser um ótimo solvente, sendo chamada de solvente universal. Isso significa que a água é capaz de dissolver um grande número de substâncias orgânicas ou inorgânicas nos estados sólido, líquido ou gasoso (BRAGA et al., 2005).

O tratamento prévio adequado aos efluentes torna-se uma atividade de extrema importância, pois envolve todo o fluxo de nutrientes, acidez, capacidade de troca de cátions, matéria orgânica e nutrição de espécies. Os principais contaminantes que alteram as características químicas da água são os radionuclídeos, elementos químicos, salinização, resíduos de atividades humanas, petróleo e seus derivados (RODRIGUES, 2013).

Os despejos industriais dos processos de galvanoplastia causam, em geral, graves problemas de poluição hídrica por conterem metais tóxicos, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. As indústrias de galvanoplastia utilizam grandes volumes de água em seus processos, o que faz com que haja uma grande quantidade de efluentes líquidos gerados, contendo metais tóxicos em concentrações mais elevadas do que o permitido pela legislação para lançamentos em mananciais (MOREIRA, 2010a).

Segundo Braga e colaboradores (2005) todos os metais podem ser solubilizados pela água, podendo gerar danos à saúde em função da quantidade ingerida, pela sua toxicidade, ou de seus potenciais carcinógenos, mutagênicos ou teratogênicos. Em geral, metais tóxicos, tais como: arsênico, bário, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, estão presentes em quantidades

diminutas no meio aquático por ação dos fenômenos naturais, mas podem ser despejados em quantidades significativas por atividades industriais, agrícolas e de mineração.

A água contaminada com íons metálicos pode causar vários problemas de saúde, o chumbo, por exemplo, afeta adversamente vários órgãos e sistemas, sendo que as alterações subcelulares e os efeitos neurológicos sobre o desenvolvimento parecem ser os mais críticos (MOREIRA; MOREIRA, 2004). Devido aos graves problemas causados à saúde humana pela contaminação por metais é extremamente importante a utilização de sistemas de tratamento de efluentes que evitem que essas substâncias tóxicas atinjam mananciais aquíferos.

3.2 Remediação de Ambientes Contaminados

Conforme Resolução CONAMA, nº 420, Art. 6º, inciso XVII (BRASIL, 2009b), a remediação é “uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes” de solo e de água subterrânea a níveis aceitáveis, tendendo a redução de riscos ambientais ou de exposição de trabalhadores e usuários do local e do recurso. A aplicação de técnicas de remediação é uma das alternativas de intervenção para reabilitação de áreas contaminadas.

A solução de problemas relativos à qualidade da água exige estratégias para prevenir contra a poluição, tratar efluentes e resíduos e remediar a poluição hídrica. Como uma primeira intervenção, a poluição pode ser evitada antes mesmo que alcance os cursos de água; em segundo lugar, águas servidas podem passar por tratamento antes de serem lançadas; e, em terceiro lugar, a integridade biológica dos cursos de água poluídos pode ser fisicamente restaurada por meio de ações de remediação (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2011).

O conceito de remediação sustentável tem sido amplamente empregado na atualidade, e implica em eliminar a contaminação tecnicamente a um custo razoável, sem interromper o modo de vida ou o conforto de pessoas nas proximidades do local em que o projeto de recuperação está ocorrendo. Além disso, o consumo de recursos da técnica de recuperação empregada deve ser comparativamente mais baixo do que o das demais alternativas. A remediação sustentável corresponde à solução de um problema de contaminação que considera simultaneamente os impactos técnicos, ambientais, econômicos e socioculturais de

remoção redução ou neutralização de contaminantes, em todas as fases do processo, a fim de maximizar o benefício líquido da limpeza. A neutralização de poluentes, minimizando o uso de recursos e com a menor interferência possível no bem-estar humano e no ecossistema estão entre os principais objetivos da remediação sustentável. A remediação sustentável alivia espécies, habitats e ecossistemas de tensões induzidas por contaminantes e processos de remediação perturbadores (DUNMADE, 2013; BARDOS et al., 2011).

Existem várias tecnologias que são utilizadas para reverter uma área contaminada. Estes métodos podem ser classificados em: térmicos, físicos, biológicos e químicos. Estas técnicas podem ser aplicadas *in situ* ou *ex situ*, com o propósito de se obter maior efetividade aliada ao menor impacto ambiental e reduzido custo financeiro. Nos processos *in situ*, a remediação é feita no próprio local contaminado, enquanto que as técnicas *ex situ* envolvem a remoção e a destinação do material para uma instalação de depuração específica e apropriada (BISOGNIN, 2012).

Entre as técnicas de remediação de áreas contaminadas por metais e hidrocarbonetos são exemplos de técnicas *in situ*: *Air sparging*, *Biosparging*, *Bioventing*, Barreira Reativa, Biorremediação, Biorremediação Intrínseca e Fitorremediação. E de técnicas *ex situ*: Oxidação Química, Dessorção Térmica, Biopilha e Incineração (MOREIRA, 2010b).

Alguns métodos convencionais para a remoção de contaminantes em solos e águas, tais como precipitação química, troca iônica e processo de adsorção com carvão ativado, nem sempre são considerados adequados e eficientes, por apresentarem custo elevado e tecnologia inacessível para a maioria das indústrias ou pelo fato de gerarem grandes quantidades de resíduos (COSSICH; TAVARES; RAVAGNANNI, 1998).

Além de um monitoramento da qualidade das águas, faz se necessário a busca de meios sustentáveis para a remediação desses compartimentos ambientais contaminados. Dentre as alternativas que possibilitam a recuperação dos recursos naturais em que pese a remoção de contaminantes, o processo de adsorção especialmente quando se usam adsorventes naturais, tem sido investigados (COELHO et al., 2014), visando metodologias simples, de baixo custo e com ênfase no uso de resíduos vegetais, microrganismos e resíduos agroindustriais (GONÇALVES JÚNIOR, 2013).

A utilização de biomassa na remoção de poluentes é um processo conhecido como biossorção, uma alternativa atrativa de tratamento de efluentes, pois apresenta grande potencialidade em acumular metais dos efluentes (AKIBA; GAUBEUR, 2009; FENG et al., 2011) e possui importantes vantagens, como abundância, facilidade de obtenção, custo reduzido, reciclagem de um resíduo natural e uma alternativa para remediação de águas

contaminadas com produtos químicos, diminuindo assim os impactos ambientais (LEZCANO et al., 2011).

3.3 Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, inodoro, maleável, sensível ao ar, de ocorrência natural encontrado em abundância na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1989). Ocorre numa variedade de minérios, sendo o sulfeto de chumbo (galena) a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial (FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA, 2012).

Pode ser utilizado na forma de metal, puro ou coadunado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos, é caracterizado pela sua alta ductibilidade e maleabilidade, é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e está presente em várias ligas (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1999). Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha. Os sais de chumbo formam a base de tintas e pigmentos. Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (LEVIN et al., 2008).

É o quinto elemento do grupo IV A da tabela periódica, apresenta número atômico 82, massa atômica 207,19, densidade de $11,35 \text{ g/cm}^3$ e valência 2+ e 4+. Ocorre em uma variedade de depósitos, principalmente os que contêm cobre, cádmio e zinco. Outros minérios são a anglesita (PbSO_4), cerussita (PbCO_3) e piromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]. A abundância média de Pb na crosta terrestre é de aproximadamente 16 mg.kg^{-1} (DAVIES, 1990).

Apresenta-se na forma inorgânica, proveniente da emissão de gases na queima da gasolina, o que contribui para a contaminação de alimentos, solos, plantas e dos lençóis freáticos. Dentre as principais fontes emissoras desse poluente no meio ambiente podemos destacar as indústrias de galvanoplastia, siderurgia e indústria metal-mecânica (BAIRD, 2002). Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ASTDR, 2003).

Embora a combustão do chumbo na gasolina ainda seja uma fonte importante de liberação do metal na atmosfera em alguns lugares, liberações industriais no solo são hoje os maiores contribuintes para o total de chumbo liberado. Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2007). Águas naturais geralmente não contêm chumbo; contudo, este metal pode ser introduzido por meio da lixiviação do solo ou por encanamentos de sistemas de abastecimento de água (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2004).

A toxicidade do chumbo é decorrente de sua interação com as estruturas orgânicas presente no organismo, sendo que os sistemas mais afetados são: neurológico, hematológico e cardiovascular. A exposição aguda pode provocar efeitos que vão desde vômitos, até a morte (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2004).

O elevado grau de interação desse metal dentro dos organismos se deve ao fato de que o chumbo substitui o cálcio em suas funções orgânicas e interage com grupos carboxílicos, sulfidrilas, aminas e fosfatos pertencentes a proteínas (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2004). O limite máximo de descarte de chumbo em corpos receptores permitido pela legislação é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, conforme estabelece o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005).

Em exposições ocupacionais, o chumbo resulta em intoxicação, o que pode levar a consequências, tais como: interferir nos processos genéticos ou cromossômicos e produzir alterações na estabilidade da cromatina, agindo como promotora de câncer na medula óssea e nos rins (TONANI, 2008). O chumbo produz efeitos sobre muitos processos bioquímicos; em particular, afeta a síntese da heme, o sistema hematopoiético e a homeostase do cálcio, interferindo em outros processos celulares, além disso, diversos distúrbios já foram identificados, especialmente em crianças que são mais vulneráveis por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais (CUNHA et al., 2014).

Embora os ossos sejam os maiores depósitos de chumbo do organismo, os dados disponíveis sobre seu efeito e mecanismo de ação nesses depósitos são poucos e inconclusivos. Os metais como mercúrio, cádmio e cromo, através da bioacumulação por meio da cadeia alimentar, pode alcançar níveis tóxicos no homem (EZERONYE; ASAMUDO; DADA, 2005).

3.4 Adsorção

A descoberta do fenômeno de adsorção no sec. XIII se inicia com o conhecimento de que um sólido poroso é capaz de reter um gás, quando Scheele e Fontana registraram que carvão recém calcinado é capaz de reter volumes expressivos gases e que a eficiência do processo depende da área exposta e porosidade do material (RUTHVEN, 1984).

O fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido ao não balanceamento de forças (GREGG; SING, 1962). Os principais elementos da adsorção são: o fluido, superfície e componentes retidos pela superfície. O sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção é chamado adsorvente. Adsorvivo é o fluido em contato com o adsorvente e denomina-se adsorbato, a espécie (analito) retida pelo adsorvente. As duas espécies adsorventes e analito apresentam alta afinidade e são atraídas por diferentes mecanismos (CURBELO, 2002).

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida, ou seja, neste processo sempre que a 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. Geralmente, este fenômeno ocorre como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (RUTHVEN, 1984; SOUZA, 1999; XU; NAKAJIMA; OHKI, 2002). A adsorção é considerada um fenômeno complexo, e é dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações, e condições da solução (SUZUKY, 1990).

A adsorção envolve a acumulação de moléculas de um adsorbato sobre a superfície de um adsorvente. Este fenômeno de superfície é uma manifestação da complicada interação entre três componentes envolvidos: adsorvente, solução e analito. Dessa forma, a adsorção possibilita a acumulação do analito dissolvido na superfície de um ou mais adsorventes, diminuindo sua concentração na fase líquida (DABOWSKI, 2000).

Dentre todos os processos, tais como tratamentos biológicos, processos que utilizam membranas, processos oxidativos, técnicas eletroquímicas e químicas, a adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens (ALMEIDA, 2010).

Existem dois tipos de adsorção, a adsorção física ou fisissorção (um fenômeno reversível, que ocorre por forças de atração fracas, geralmente por forças de Van der Waals) e a adsorção química ou quimissorção (ocorrem transferências de elétrons modificando ou deformando parcialmente a forma dos orbitais de modo similar e da mesma ordem de grandeza de uma reação química, ocorrendo ligações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente), em algumas situações podem ocorrer estes dois tipos de adsorção de forma simultânea (VALENCIA, 2007).

Para estimar quantitativamente a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, é essencial ter informações suficientes sobre o equilíbrio de biossorção do adsorbato, o qual pode ser descrito por modelos de isotermas de adsorção (RUTHVEN, 1984; GILES et al., 1960). Muitas vezes, a forma das isotermas pode fornecer informações qualitativas da natureza das interações sólido/solução (GIMBERT et al., 2008).

As isotermas de adsorção consistem na razão entre a quantidade adsorvida de analito por unidade de massa do adsorvente e o remanescente do analito em solução fixada no equilíbrio em uma determinada temperatura constante, ou seja, mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. (IGWE; ABIA, 2007; CLARK, 2010).

Segundo a classificação de Giles et al. (1960), as isotermas de adsorção sólido-líquido podem ser divididas em quatro classes denominadas S, L, H e C:

- Isotermas do tipo **L** (Langmüir) - Concavidade para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, são as mais comuns e indicam adsorção em monocamadas.
- Isotermas do tipo **S** (sigmoidal) - Côncavas, apresentam uma curvatura voltada para cima, aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as interações adsorbato-adsorvente mais fraca que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente, aparentam a forma de um S.
- Isotermas do tipo **H** (“high affinity”) - correspondem a adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração, aparecem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente.
- Isotermas do tipo **C** (“Constant partition”) - Comuns em adsorventes microporosos possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

A Figura 1 apresenta as formas das isotermas de adsorção de acordo com a classificação apresentada por Giles et al., (1960).

Figura 1 – Classificação das isotermas, segundo Giles.



Fonte: GILES et al.,1960.

Para analisar os dados experimentais das isotermas de adsorção, são amplamente utilizados modelos matemáticos, entre eles: Freundlich e Langmüir (IGWE; ABIA, 2007).

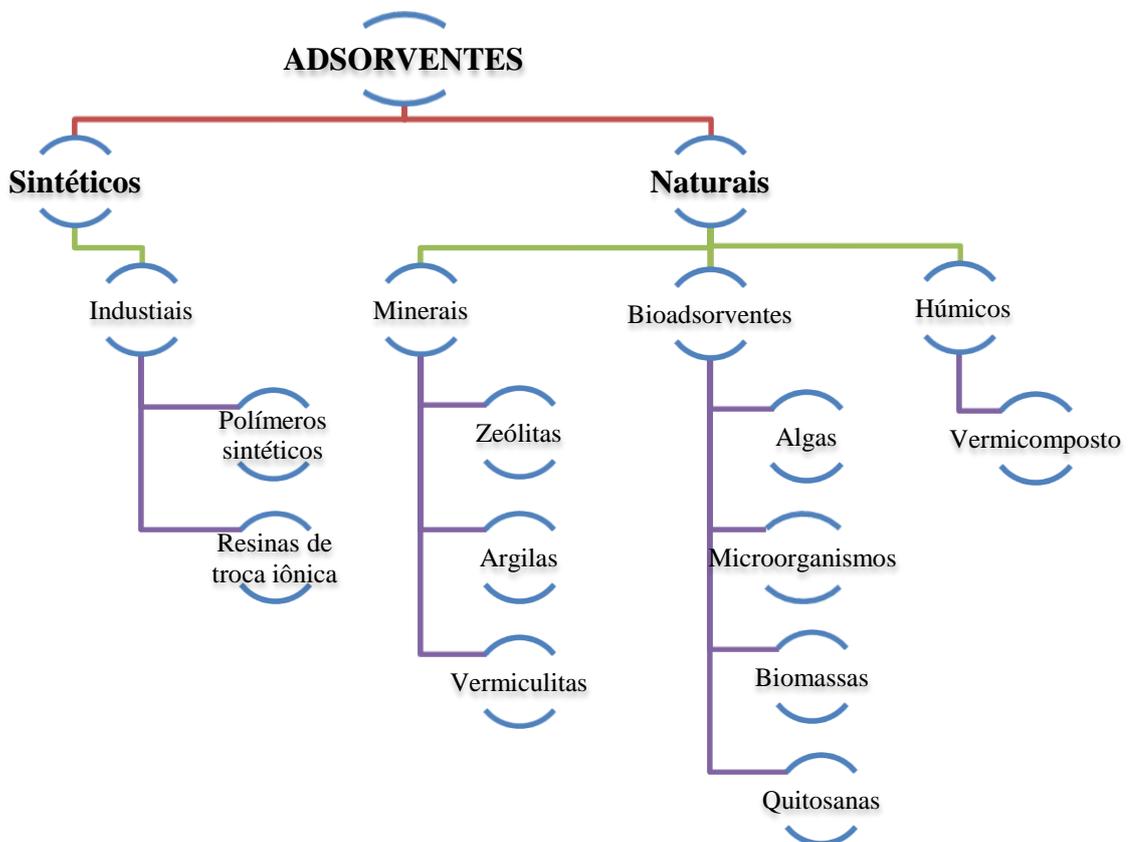
O modelo de adsorção proposto por Langmüir foi desenvolvido considerando que: a adsorção ocorre em monocamada, todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e a adsorção é reversível. Sendo assim, o adsorvente possui um numero limitado de posições na superfície, e as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. As moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos, ou seja, a adsorção é independente (CHAVES, 2009; ALMEIDA, 2010).

Já o modelo de Freundlich considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo), ou seja, considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície, ao passo que a aplicação é baseada em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsortivas. Além disso, esse modelo não é linear em baixas concentrações, permanecendo côncavo (TAVARES et al., 2003; FERNANDES, 2008).

3.5 Adsorventes

De acordo com Tagliaferro et al. (2011), novos materiais adsorventes têm despertado grande interesse no meio científico. Diversas pesquisas com materiais adsorventes para cátions e ânions têm sido realizadas, destacando-se estudos com: zeólitas (OLIVEIRA, 2011; XU; NAKAJIMA; OHKI, 2002); quitosanas (CHAVES, 2009; SOUSA, 2014); argilas (CURBELO, 2002; ROSSETTO et al., 2009); vermiculita (CURBELO, 2002); bactérias (CHATTERJEE; BHATTACHARJEE; CHANDRA, 2010); carvão ativado (HASSAN; ABDEL-MOHSEN, ELHADIBY, 2014); compósitos (GOOGERDCHIAN; MOHEB; EMADI, 2012); polímeros modificados (RAJ; KARDAM; SRIVASTAVA, 2013); resinas de troca iônica (SIQUEIRA; SILVA; SILVA, 2011); algas (CALADO et al., 2003); bagaço de cana-de-açúcar (ASSIS, 2012; SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011); resíduos agroindustriais (LIMA; FERREIRA, 2011; AKIBA; GAUBEUR, 2009; COELHO et al., 2014). Em geral, os adsorventes se dividem em 2 grupos: sintéticos e naturais, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma representando os principais tipos de adsorventes.



Fonte: Elaborada pela autora.

O termo “biomassa” é utilizado para designar um conjunto de recursos, principalmente vegetais, disponíveis para vários usos (BRIDGWATER, 2002). No entanto, tem seu uso restringido por não ser adequado para usos tais como: alimentação, materiais de construção, dentre outros. Logo, entende-se por biomassa materiais de valor comercial baixo, às vezes, subutilizados, que em alguns casos podem até mesmo causar contaminações (GODINHO, 2011). Dentre as biomassas os resíduos agroindustriais configuram entre as mais promissoras.

Adsorventes distintos podem apresentar diferentes grupos funcionais em sua superfície e a forma de ativação pode auxiliar na formação de outros novos grupos na superfície do adsorvente, estes grupos funcionais e seu caráter ácido/básico tem papel relevante na interação entre as moléculas presentes na superfície sólida e o adsorbato (SCHNEIDER, 2008).

Em relação à adsorção de íons metálicos por resíduos agrícolas acredita-se que as interações físico-químicas, principalmente, interações eletrostáticas, troca iônica e quelação ou complexação de íons, estão diretamente relacionadas aos grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008). Esses grupos estão presentes, principalmente, nas macromoléculas da parede celular vegetal, como celulose, hemicelulose, lignina, pectina e algumas proteínas vegetais. Os principais grupos funcionais existentes são álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, tióis, entre outros, os quais tendem a doar elétrons para o cátion metálico, estabelecendo dessa forma uma ligação entre o adsorvente e o íon metálico. (VOLESK, 2007; RIBEIRO, 2012).

3.6 Adsorventes Naturais

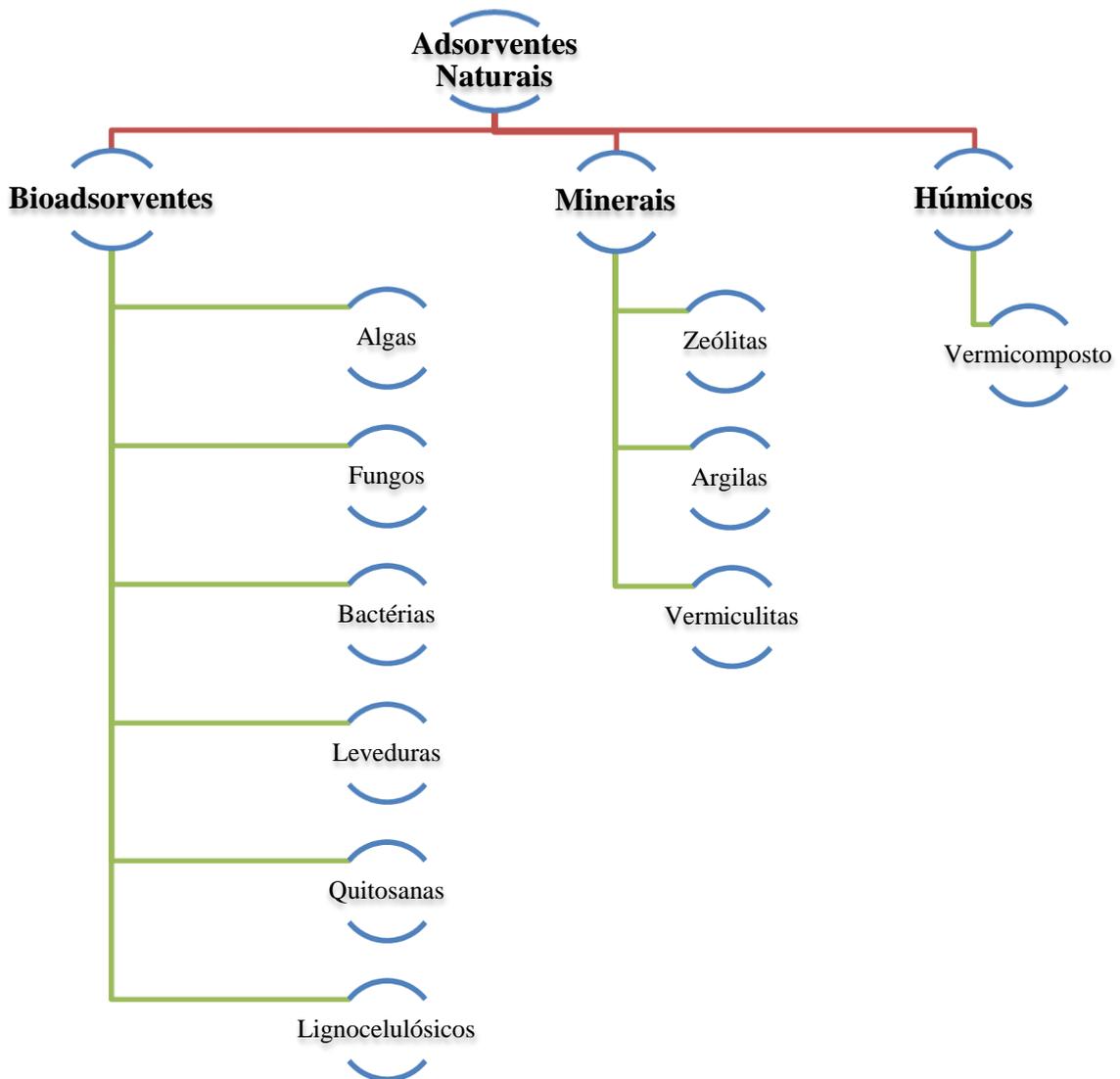
O uso de adsorventes naturais em remediação de ambientes contaminados por íons metálicos em solução, entre eles os subprodutos agroindustriais tem sido investigados especialmente pelo baixo custo e disponibilidade (LIMA; FERREIRA, 2011). Além disso, os adsorventes naturais, geralmente apresentam excelente capacidade de adsorção (DABOWSKI, 2000).

A utilização de biossorventes provenientes de restos do setor agroindustrial, para remediação de efluentes contaminados com agentes tóxicos, pode solucionar os problemas de destinação dos resíduos agroindustriais e de redução de custos para a descontaminação de efluentes carregados com íons metálicos tóxicos. Os resíduos da agroindústria e/ou agrícolas,

quando utilizados como adsorventes são denominados de biossorventes (VAGHETTI, 2009). A vantagem principal dos biossorventes com relação aos adsorventes sintéticos, é que os adsorventes de origem natural são abundantes, e normalmente não possuem valor comercial.

Para um melhor entendimento dos adsorventes naturais, estes podem ser divididos entre as seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes húmicos (MADRID; BARRIO-CORDOBA; CÁMARA, 1998), conforme representado na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma representando os principais tipos de adsorventes naturais.



Fonte: Adaptado de ALVES, 2010.

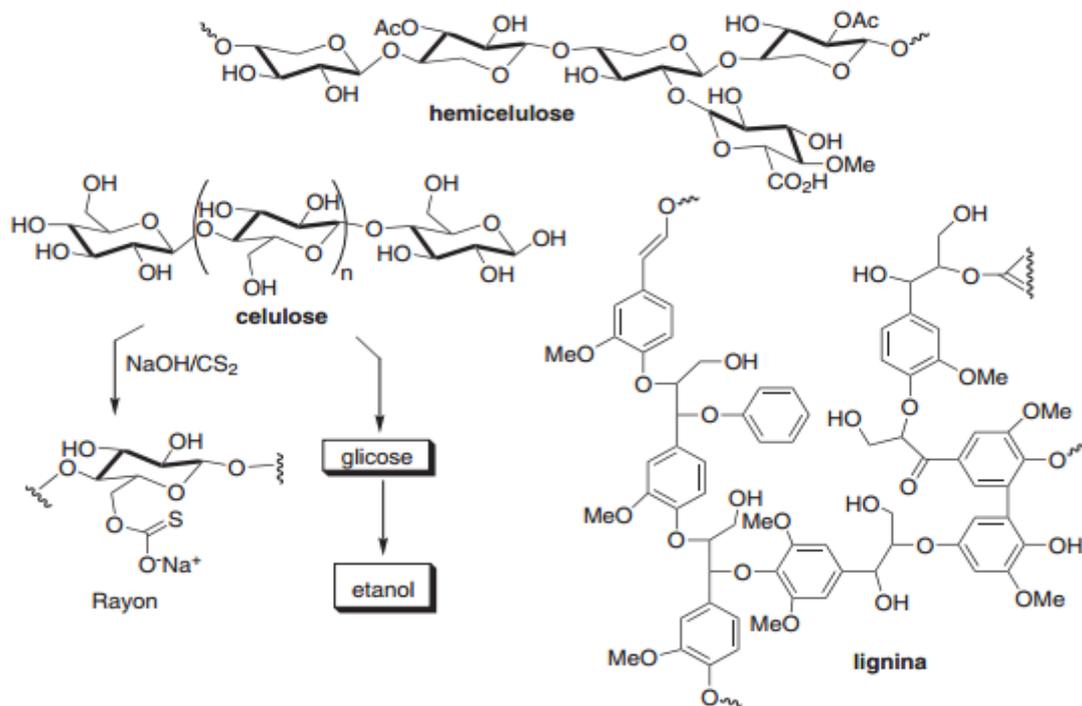
Dentre os biossorventes, a biomassa lignocelulósica, configura entre os adsorventes naturais com potencial na remoção de íons metálicos. Assim, de acordo com Zhong e colaboradores (2012), a biomassa lignocelulósica, composta principalmente por lignina,

celulose e hemicelulose, é o mais popular dos recursos naturais utilizados como bioadsorventes de metais tóxicos em ambientes aquáticos.

A parede celular dos adsorventes lignocelulósicos é constituída, principalmente, de celulose, hemicelulose e lignina, além de proteínas e polissacarídeos, os quais podem conter vários grupos funcionais como alcoóis, carboxílicos, fenóis, e nas proteínas tióis e amins que podem se ligar a íons metálicos por fenômenos de troca iônica e/ou de complexação (SILVA; FERNANDES, 2010; DEMIRBAS, 2008).

Conforme Bridgwater (2002), biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas, contidos na parede celular das plantas. A Figura 4 apresenta as principais estruturas que compõem as macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 4 - Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos.



Fonte: FERREIRA; ROCHA, 2009.

A celulose, um polissacarídeo, é o principal constituinte dos organismos vegetais, embora também seja encontrada em alguns organismos do reino animal, é considerado o mais abundante composto orgânico natural, sendo o principal componente da parede celular dos vegetais (NELSON; COX, 2006). Raramente ocorre na natureza no estado puro, mas é

encontrada geralmente, misturada com ligninas, hemiceluloses, pectina, etc (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

A celulose é uma substância fibrosa, resistente à tração e insolúvel em água. É um homopolissacarídeo linear ou fibroso e não ramificado, formado por subunidades de D-glicose, que variam de 10 a 15 mil, unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1-4), que é encontrado tanto em vegetais primitivos quanto em plantas evoluídas (SANDGREN; SAHLBERG; MITCHINSON, 2005). A cadeia de celulose é estabilizada por ponte de hidrogênio internas (intra e intermolecular). As pontes de hidrogênio que unem cadeias adjacentes fazem com que elas interajam fortemente entre si, em fileiras paralelas, formando as microfibrilas, que são agregados muito extensos e cristalinos. Essas moléculas de celulose formam os feixes de fibrilas de celulose ou de feixes de celulose, os quais são organizados em lamelas para formar as várias camadas que compõe a estrutura da parede celular vegetal. Elas são caracterizadas por uma estrutura altamente organizada, chamada região cristalina, e por uma estrutura não muito organizada e mais susceptível à hidrólise, denominada região amorfa (SILVA et al., 2009).

As hemiceluloses são polissacarídeos formados principalmente por pentoses e hexoses, constituindo cadeias moleculares ramificadas e de baixas massas molares (OGEDA; PETRI, 2010). A natureza química das hemiceluloses varia nas plantas, de tecido para tecido e de espécie para espécie. A grande quantidade de grupos hidroxila presente na celulose e nas hemiceluloses, confere propriedades hidrofílicas às fibras lignocelulósicas (FENGEL; WEGENER, 1984). São classificadas de acordo com o açúcar presente em sua molécula. Os resíduos de açúcar encontrados nas hemiceluloses incluem pentoses (D-xilose, L-arabinose), hexoses (Dgalactose, L-galactose, D-manose, L-raminose, L-fucose) e ácidos urônicos (ácido D-galacturônico). A maioria das hemiceluloses são moléculas relativamente pequenas, contendo entre 70 e 200 resíduos de monossacarídeos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

A lignina é o terceiro composto mais abundante na natureza, depois da celulose e hemicelulose, sendo considerada uma macromolécula amorfa, resultante da condensação de unidades fenilpropanóides (álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool pumarílico) derivadas de fenilalanina, conectadas por diferentes ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) (HIGUCHI, 2004; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Pode ser definida como uma macromolécula aromática altamente ramificada, amorfa, possuindo um grande número de agrupamentos funcionais variados, de estrutura química complexa, baseada na unidade fenilpropânica (NELSON; COX, 2006). A lignina é um dos constituintes da parede celular de

todas as plantas vasculares, ela é um composto heterogêneo, de alto peso molecular e estrutura irregular (HOFRICHTER, 2002; ONNERUD et al., 2002).

A maioria dos grupos funcionais presentes nos derivados lignocelulósicos podem se dissociar em diferentes valores de pH e interagir com os cátions metálicos presentes em solução, uma vez que na forma dissociada estes grupos apresentam carga negativa (GOLAB; BREITENBACH; JEZIERSKI, 1995). Em contrapartida, os grupos amino (-NH₂) das proteínas apresentam cargas positivas quando protonados e desta forma podem interagir com diferentes ânions, inclusive de metais como o cromo, arsênio, molibdênio, selênio e vanádio, que formam espécies aniônicas em solução (RIBEIRO, 2012). Sharma e colaboradores (2006) estudaram a influência do pH de adsorção de íons metálicos por material lignocelulósico e os dados experimentais apontaram para um pH ótimo próximo a 7,0, o que justifica-se pelo fato de que a maioria dos grupos aminoácidos presentes neste tipo de material tem pontos isoeletrônicos entre pH 4,0 e 8,0.

3.7 Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)

O Bioma Cerrado ocupa uma área de 2.036,448 Km², representando 23,92% do território nacional continental. Portanto, o Cerrado ou “Savana brasileira” cobre uma área considerável do território do Brasil e possui uma dinâmica acentuada em termos de sazonalidade (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2004). Segundo Dias (1991) trata-se do bioma de savana mais rico em biodiversidade no mundo, contendo cerca de um terço de toda a biodiversidade existente no território nacional continental.

O Cerrado é um complexo vegetacional composto por três formações vegetais: campestre (predomínio de espécies herbáceas), savânicas (áreas com árvores e arbustos espalhados sobre estrato graminoso), florestais (formação de dossel contínuo e descontínuo e predomínio de espécies arbóreas) (RIBEIRO; WALTER, 1998).

O Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), espécie de planta nativa do Cerrado, desempenha um importante papel econômico, devido à comercialização dos frutos e produtos derivados, principalmente para o consumo humano, pela boa aceitação ao paladar e valor nutricional (CARDOSO et al., 2013).

No Cerrado, dentre os Produtos Florestais Não Madeireiros (PFNM), o Pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb., Caryocaraceae) tem grande importância por contribuir para a subsistência das populações humanas, conservação da biodiversidade e para aumentar o valor percebido dos habitats naturais, ocorre em quase todas as fitofisionomias sendo utilizado por muitas populações tradicionais (ARAÚJO, 1995). Dentre os produtos explorados, destaca-se o fruto do qual é utilizado a polpa e a amêndoa, os quais podem ser processados para armazenamento, consumidos *in natura* ou utilizados na produção de óleo (OLIVEIRA; SCARIOT, 2010).

O gênero *Caryocar* apresenta 16 espécies e distribuição neotropical, exceto no Caribe. Destas, 11 espécies ocorrem na Região Amazônica, uma na Costa Rica, duas no Nordeste brasileiro, uma nas florestas do sul da Bahia e do Estado do Rio de Janeiro, além da espécie *C. brasiliense* Cambess., que é típica do Cerrado, principalmente das regiões Centro-Oeste e Sudeste (PRANCE; SILVA, 1973).

O *Caryocar brasiliense* Cambess., teve sua primeira publicação por Saint-Hilaire em 1828. Popularmente é conhecido como pequizeiro e/ou Pequi, e de acordo com o sistema de classificação baseado no The Angiosperm Phylogeny Group II - APG (2003), obedece à seguinte hierarquia quanto a sua posição taxonômica:

- Divisão: Angiospermae
- Clado: Eurosídeas I
- Ordem: Malpighiales
- Família: Caryocaraceae
- Gênero: *Caryocar*
- Espécie: *Caryocar brasiliense* Cambess.

Quanto à etimologia o gênero *Caryocar* vem do grego *caryon* (núcleo ou noz) + *kara* (cabeça), em referência ao fruto globoso; o epíteto específico *brasiliense* se dá porque essa espécie é originária do Brasil. O nome vulgar Pequi vem do tupi, *py* (pele, casca) + *qui* (espinho), casca espinhenta, decorrente dos espinhos do endocarpo lenhoso ou caroço (CARVALHO, 2009).

A espécie *Caryocar brasiliense* Camb. é dividida em duas subespécies: *Caryocar brasiliense* subespécie *brasiliense* que se caracteriza por apresentar porte arbóreo com ampla distribuição em todo o Cerrado, e *Caryocar brasiliense* subespécie *intermedium*, que apresenta porte de arbusto ou subarbusto com ocorrência restrita a algumas partes deste ecossistema (PRANCE; SILVA, 1973).

O fruto do Pequi é uma drupa constituída pelo exocarpo ou pericarpo (casca fina externa, verde-acinzentada ou marrom-esverdeada); pelo mesocarpo externo (fibroso e rico em tanino, polpa branca) e pelo mesocarpo interno, oleoso e de coloração amarelada, por causa da presença de substâncias carotenoides, é gorduroso e comestível. Sob a polpa amarelada localiza-se o endocarpo propriamente dito, duro e lenhoso, muricado ou espinuloso na superfície externa, e eventualmente separando-se em mericarpos com uma semente ou amêndoa branca oleaginosa e comestível (MELO JÚNIOR et al., 2004; CARVALHO, 2009). A Figura 5 apresenta fotos do Pequizeiro, em período de floração e frutificação.

Figura 5 – Pequizeiro nos períodos de floração e frutificação.



Floração



Frutificação



Frutificação



Floração

Fonte: Fotos da autora.

Cerca de 76,7% do Pequi é composto de casca, 21,6% de caroço (pirênios) e 1,7% de frutinhos (pirênios que não completaram seu desenvolvimento fisiológico). Os caroços são amplamente comercializados para diversos fins, especialmente para a alimentação. No entanto, as cascas que possuem um alto teor de fibras normalmente são descartadas (VERA et al., 2005).

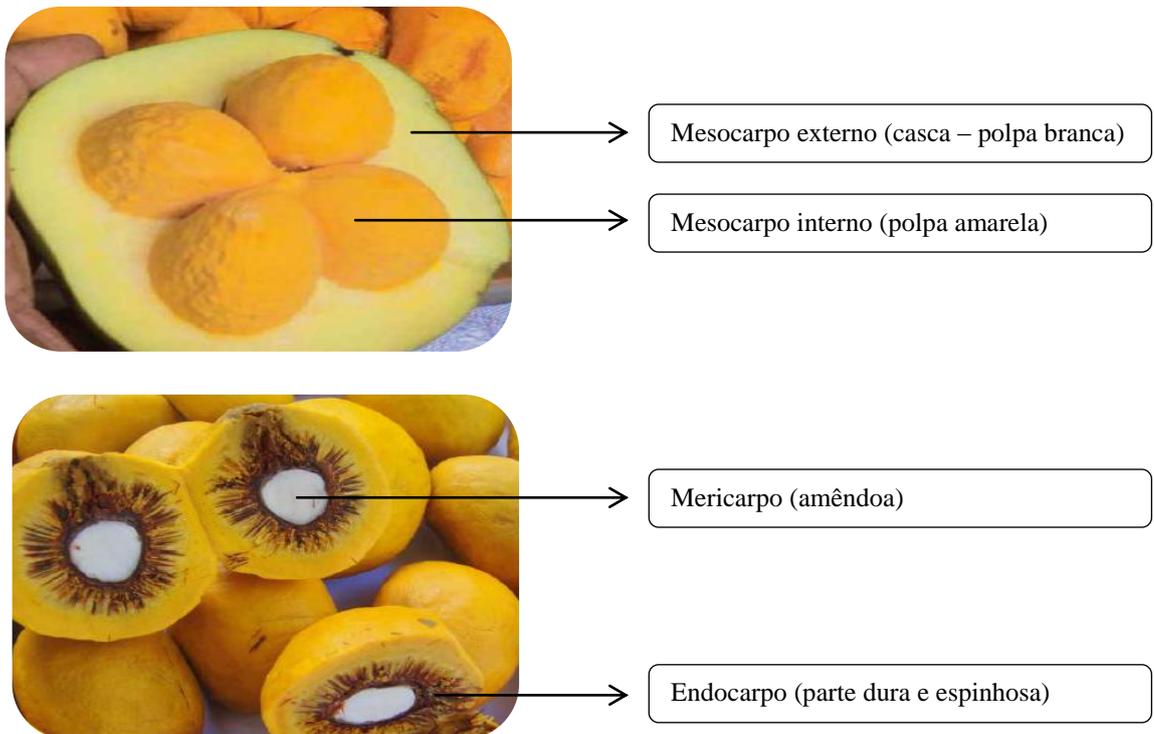
A Figura 6 apresenta a morfologia da fruto do pequi destacando as suas principais partes constituintes: frutinhos, pirênios e casca, enquanto a Figura 7 apresenta detalhadamente a partes internas do fruto e do interior dos pirênios.

Figura 6 – Morfologia do fruto Pequi.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 7 – Partes internas do fruto e dos pirênios.



Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme descrito no Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Pequi (INSTITUTO SOCIEDADE, POPULAÇÃO E NATUREZA, 2010) em estudos realizados com frutos amostrados em diferentes populações de Pequizeiro no Norte de Minas Gerais, enquanto os rendimentos de polpa e caroço foram, respectivamente, 8,98% e 28,81%, o rendimento da casca foi de 61,66%. A tabela 1 apresenta a composição das partes do fruto segundo Almeida e colaboradores (2008).

Tabela 1 – Constituintes da polpa, amêndoa e casca do pequi (%).

Constituintes	Polpa	Amêndoa	Casca
Gorduras (óleo)	33,5	51,5	1,5
Açúcares	11,5	8,5	51,0
Fibras	10,0	2,0	40,0
Proteínas	3,0	25,5	6,0
Minerais	0,5	4,0	-
Umidade	41,5	8,5	-

Fonte: ALMEIDA; COSTA; SILVA, 2008.

Segundo informações apresentadas no Boletim Informativo UFMG nº 1511 (2005), a casca do fruto do Pequi, processada em farinha, é composta por: lipídios (1,54%), proteínas (5,76%), carboidratos totais (50,94%), fibra alimentar (39,97%). É importante considerar que pode haver diferenças na composição química dos frutos de Pequi originários de diferentes regiões do Cerrado (RIBEIRO, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes, Soluções e Amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico e água deionizada obtida por um sistema Purificador/deionizador de água Milli-Q® Millipore® Simplicity 185 (Porto Alegre, RS, Brasil). Os frascos plásticos para armazenamento das soluções e as vidrarias foram descontaminados em banho de Ácido Nítrico (HNO₃) 10% (Dinâmica, Diadema, SP, Brasil), por de 24 horas. Posteriormente, o material foi lavado várias vezes com água deionizada e, em seguida, seco a temperatura ambiente.

Solução de referência de chumbo foi preparada por diluições de soluções estoque de grau analítico com concentração 1000 mg L⁻¹ (Dinâmica, Diadema, SP, Brasil), utilizando balões e pipetas devidamente calibrados e limpos.

Para os ensaio de adsorção o pH das soluções foi ajustado em potenciômetro microprocessado 0400-MT (Quimis®, Diadema, SP, Brasil) utilizando soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e HNO₃ ambas de concentração 0,3 mol L⁻¹.

As soluções de Pb(II) foram agitadas com a respectiva massa de adsorvente à temperatura ambiente em frascos de polietileno em agitador magnético Shaker TE-420 (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) a uma velocidade constante de 140 rpm, e todos os experimentos foram feitos em triplicatas, utilizando como branco analítico pré-concentrado.

Após a agitação, filtrou-se em sistema de filtração simples, utilizando papel de filtro Quanta JP-42, ajustou-se novamente o pH de todas as soluções, e em seguida e o sobrenadante foi analisado em Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS) Perkin Elmer, AAnalyst 400 (Massachusetts, USA).

Como amostra, foi utilizado o resíduo gerado nas aulas de Química Analítica Experimental I do curso de Graduação em Química da Universidade Estadual de Goiás (UEG), Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo (CCET)/Anápolis-GO, no 2º semestre de 2014.

4.2 Instrumentação

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Perkin Elmer, AAnalyst 400 (Massachusetts, USA), foi utilizado para a determinação da concentração de íons Pb(II). Uma lâmpada de cátodo oco foi utilizada como fonte de radiação e o instrumento foi operado sob as condições recomendadas pelo fabricante, tais como: comprimento de onda (283,3 nm), oxidante (ar acetileno), fluxo (10L min⁻¹). Para os ajustes do pH das soluções foram utilizadas soluções de NaOH e HNO₃ (Dinâmica, Diadema, SP, Brasil) ambas de concentração 0,3 mol L⁻¹.

Estufa com circulação de ar modelo MA-035 (Marconi, Piracicaba, SP), moinho de facas TE-650 (Piracicaba, SP, Brasil) e peneiras TYLER Bertel -Ind. Metalalúrgica Ltda (Caieiras, SP, Brasil) foram os equipamentos empregados na preparação do material adsorvente. A Figura 8 apresenta os principais equipamentos utilizados nos experimentos.

Figura 8 – Instrumentação.



Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS)



Moinho de Facas TE-650



Potenciômetro Microprocessado 0400-MT



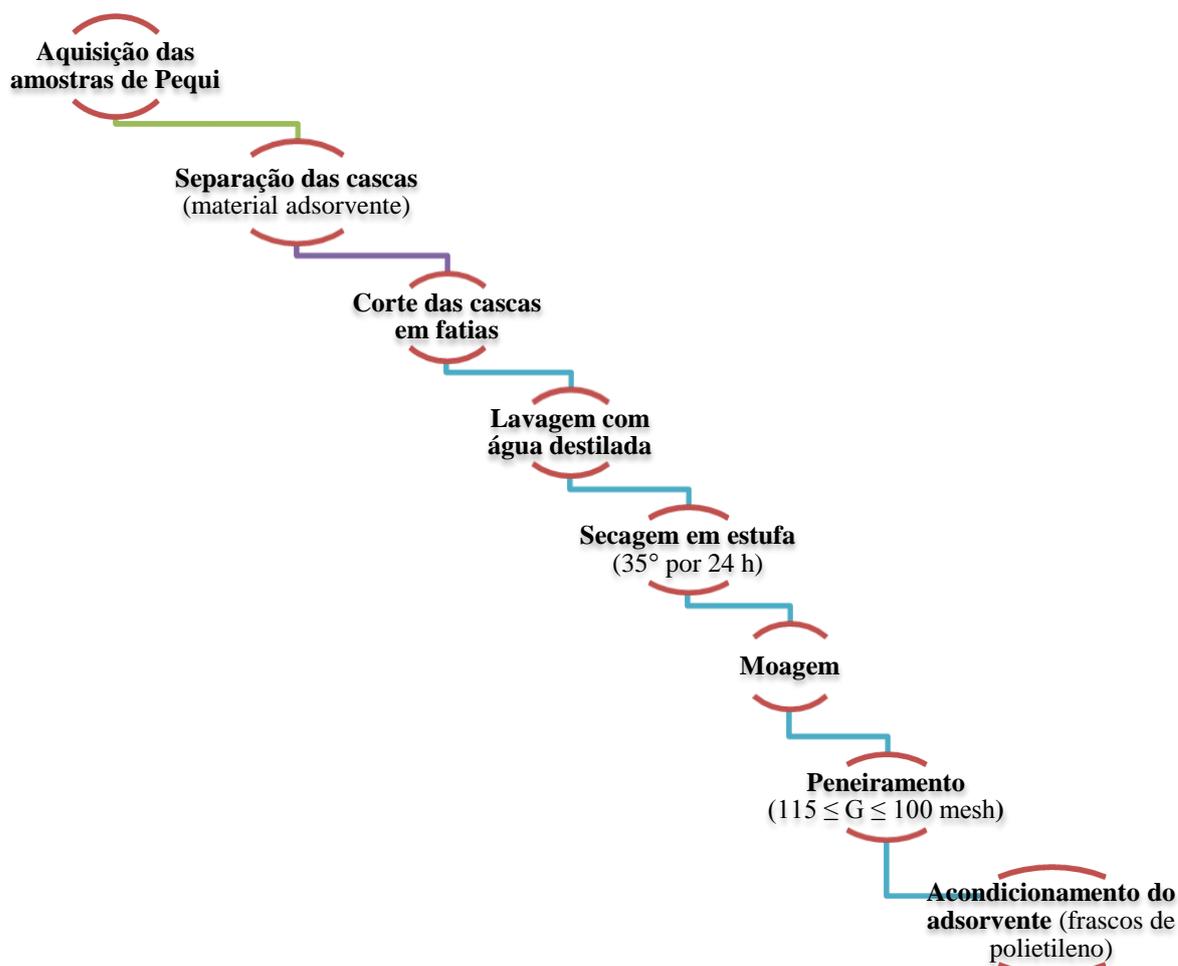
Mesa Agitadora Shaker TE-42

Fonte: Fotos da autora.

4.3 Preparação do Adsorvente

Como adsorvente natural utilizou-se cascas trituradas de Pequi. As amostras de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb. subespécie *brasiliense*) foram adquiridas em feiras livres do comércio na cidade de Anápolis-GO, Brasil, no período de outubro e novembro de 2013. As cascas foram separadas dos frutos e após serem lavadas em água deionizada passaram por secagem em estufa com circulação de ar MA-035 (Marconi, Piracicaba, SP) a 35°C por 24 horas. Em seguida foram trituradas em moinho de facas (te-650, Piracicaba, Brasil). Após a moagem, o pó obtido foi peneirado em peneirador Tyler (Bertel, Caieiras-SP) e acondicionado em frascos de polietileno devidamente limpos e secos. Para uso a fração de $115 \leq G \leq 100$ mesh foi escolhida para realização dos estudos de caracterização e adsorção. A Figura 9 apresenta as etapas da metodologia utilizada no preparo das amostras.

Figura 9 – Fluxograma representando a metodologia utilizada no preparo das amostras.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 Caracterização do Material Adsorvente

As cascas do Pequi *in natura* antes dos ensaios de adsorção foram caracterizadas por técnicas que constituíram-se em ferramentas importantes para elucidar a composição química, bem como a morfologia do material adsorvente. Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), Espectros de Infravermelhos (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX); e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas.

Para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), foi utilizado o método e equilíbrio em sistema de batelada (RIBEIRO et al., 2012). O procedimento consistiu em misturar 0,2 g de adsorvente com 50 mL de água com valores de pH inicial (pH_i) variando de 1 a 11 e determinar o pH final (pH_f) após um tempo de agitação. As suspensões foram agitadas a 140 rpm durante 48 horas sob temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) e após este período, mediu-se o pH final (pH_f) do sobrenadante de cada solução. Este parâmetro conhecido como pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) é importante quando se deseja investigar o desempenho de certo material sólido como adsorvente de cátions e de ânions. Os valores de pH inicial foram ajustados pela adição de NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO₃ $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. O gráfico foi plotado com os valores de pH_f versus pH_i . O ponto de interseção da curva pH_f versus pH_i onde $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ foi identificado como o ponto em que a alteração no pH da solução foi igual a zero e é o valor do pH_{pcz} . O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0, 7,0 e 9,0.

Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, FT-IR 1605, Perkin Elmer, (Massachusetts, USA), foi utilizado para identificar os grupos funcionais presentes nas cascas de Pequi trituradas. Os espectros foram registrados na faixa de $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$. No procedimento experimental o material foi analisado antes e depois da adsorção do metal, os quais foram secos, moídos e misturados com KBr (Merck, Alemanha), numa proporção de 1:100 (m/m) para a produção de uma pastilha por prensagem. Após os ensaios de adsorção o adsorvente foi coletado em papel de filtro e seco à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado com a finalidade de observar possíveis alterações nas bandas correspondentes a grupos funcionais que possuem a habilidade de interagir com as espécies envolvidas nos processos adsorptivos.

A análise térmica do material adsorvente foi realizada em um Analisador Termogravimétrico TA 2950 (TA Instruments, New Castle, EUA). Aproximadamente 10 mg

das sementes foram aquecidas até 950 °C em atmosfera inerte a uma taxa de temperatura de 20°C min⁻¹.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um Difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu, Tóquio, Japão). As amostras do material adsorvente foram expostas para raio-X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com o ângulo 2θ variando entre 5° e 50°. A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente.

A caracterização da superfície do adsorvente *in natura* antes e após os ensaios de adsorção foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) JEOL - JMT, modelo 300 (Shimadzu, Tóquio, Japão) acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva (EED). A análise por MEV tem como principal aplicação a observação da superfície (presença de fissuras e poros) das amostras, ou seja, as características morfológicas dos materiais. Para tal, as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro e um feixe de elétrons de 20 kV foi empregado (MUZZARELLI et al., 2004).

4.5 Otimização do Sistema

A otimização foi feita através do método univariado no qual foi fixado um fator por vez, e os demais fatores estudados foram variados até que fosse obtido o melhor resultado.

Em seguida, outro fator foi submetido a variações sucessivas até que todos os fatores em questão estivessem ajustados para obter a melhor resposta analítica. Os parâmetros de pH da solução, tempo de agitação (minutos) e massa do adsorvente (mg) foram estudados, nas faixas de 2-9; 0-300 minutos e 25-250 mg respectivamente. Cada experimento foi realizado pela mistura de 15 mL de Pb(II) 10 mg L⁻¹, com uma determinada quantidade da casca de Pequi.

4.5.1 Efeito da Variação do pH do Sistema

Na avaliação das melhores condições para a adsorção e a escolha dos valores considerando as variáveis estudadas foi feita tendo como referência o aumento da quantidade de íons Pb(II) (adsorbato) adsorvida, em uma determinada massa de adsorvente (Q_e).

Para a avaliação da influência do pH na capacidade de adsorção das cascas de Pequi por íons Pb(II), 25 mg do material com granulometria $115 \leq G \leq 100$ mesh foram agitados em agitador mecânico em sistema aberto utilizando béquer de polietileno à temperatura ambiente com 15 mL de solução de Pb(II) na concentração de 10 mg L^{-1} . Os valores de pH estudados foram: 2, 3, 5, 7, 8 e 9 e tempo de agitação utilizado foi 20 minutos.

4.5.2 Efeito da Variação do Tempo de Agitação

Para a avaliação do tempo na capacidade de adsorção das cascas de Pequi por íons Pb(II), 50 mg do material foram agitados com 15 mL de solução de Pb(II) na concentração de 10 mg L^{-1} , a um pH 7,0, com uma variação de tempo de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos.

4.5.3 Efeito da Variação da Massa do Adsorvente

Para o estudo da variação da massa do adsorvente variou-se a massa das cascas trituradas de Pequi em 25 mg, 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg e 250 mg. As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: granulometria $115 \leq G \leq 100$ mesh; volume 15 mL; tempo de agitação 20 minutos; pH 7,0 e concentração da solução de íons Pb(II) igual a 10 mg L^{-1} .

4.6 Avaliação do Tempo de Equilíbrio

Para a avaliação do tempo de equilíbrio foram utilizados os tempos de agitação de 0, 5, 10, 20, 40, 80, 180, 360, 540, 720, 1460 e 2880 minutos (48 horas). Estes intervalos de tempo representam o tempo de agitação em que a interação entre a superfície sólida do material reativo e a fase líquida é intensificada possibilitando uma maior interação entre essas fases. As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: granulometria $115 \leq G \leq$

100 mesh; massa do adsorvente 25 mg; pH 7,0; volume da solução 15 mL; e concentração da solução de íons Pb(II) igual a 10 mg L^{-1}

4.7 Isoterma de Adsorção

Para avaliar a eficiência na remoção de íons Pb(II) pelas cascas trituradas do Pequi, os parâmetros de pH da solução, massa do adsorvente (mg), e tempo de agitação (minutos), foram estudados. Cada experimento foi realizado pela mistura de solução de Pb(II) a uma solução sintética de concentração 10 mg L^{-1} , com uma determinada quantidade da casca de Pequi. O pH das soluções foram ajustados com soluções de HNO_3 e NaOH ambas de concentração $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após agitação.

O valor da Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) das cascas trituradas do Pequi pelos íons Pb(II), foi obtida através da construção de isotermas de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorbato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente. O experimento foi realizado utilizando as condições ótimas definidas em estudos anteriores.

A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (C_o) e da solução de equilíbrio (C_e) após a agitação e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,015L) dividido pela massa do adsorvente (g). Sendo assim, a quantidade de íons Pb(II) que foi adsorvida por unidade de massa do adsorvente Q_e (mg g^{-1}) no equilíbrio foi calculada utilizando a equação 1 abaixo.

$$(1) \quad Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Onde:

Q_e = Quantidade da espécie analítica adsorvida (mg g^{-1});

C_o = concentração inicial (mg L^{-1});

C_e = concentração no equilíbrio de Pb(II) (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

m = massa do adsorvente (g).

Com o intuito de se obter a Capacidade Máxima Adsorviva (CMA) do adsorvente para os íons Pb(II), à isoterma de adsorção foi aplicado os modelos de Langmüir e Freundlich. No qual permitiu verificar graficamente a quantidade máxima do adsorbato (mg) que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente (g).

Nestes experimentos foram realizados ensaios de adsorção com massas constantes de 25 mg de cascas trituradas de Pequi dispostos em frascos de polietileno adicionados a 15 mL de solução de íons Pb(II) em concentrações crescentes variando de 5 a 70 mg L⁻¹ e com o pH de todas as soluções ajustados para pH 7,0. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS. Os valores de pH 7,0, tempo de agitação 20 minutos e granulometria do adsorvente entre 115 ≤ G ≤ 100 mesh foram utilizados para a construção da isoterma. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS, os ensaios realizados em triplicata e construiu-se a curva de calibração para a determinação do teor de Pb(II) em amostras sintéticas.

A isoterma foi obtida lançando no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorbato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente. O tratamento matemático dos dados foi realizado utilizando o software Origin 8, e os resultados experimentais foram ajustados ao modelo através de regressão linear.

4.8 Estudo Cinético

Realizou-se o estudo cinético com aplicação de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para determinar o modelo apropriado para descrever a cinética considerando o melhor coeficiente de correlação linear. Para a preparação dos experimentos adsorvivos utilizou-se 15 mL de uma solução 10 mg L⁻¹ de Pb(II) preparadas a partir do padrão 1000 mg L⁻¹, fixando-se a massa do adsorvente em 50 mg com granulometria entre ≤ 115 G ≤ 100 mesh e pH da solução ajustado para 7,0.

Após serem agitados na mesa agitadora com intervalos de 0 a 300 minutos, o pH de todas as soluções foi ajustado, filtrou-se em papel filtro, o sobrenadante foi transferido diretamente para as cubetas, onde fez-se as análises por FAAS, para a determinação da concentração de íons Pb(II) em solução. Posteriormente os dados foram tratados pelo software Origin 8.

4.9 Amostra

A metodologia foi aplicada ao tratamento do efluente gerado nas aulas de Química Analítica Experimental I do Curso de Graduação em Química, UEG/CCET, no semestre 2014-2. Trata-se de soluções aquosas e diante da possibilidade da presença de material particulado na amostra, inicialmente foi realizado a filtração da mesma utilizando papel de filtro quantitativo Quanty, porosidade 25 μm e o pH ajustado para 7,0. Em seguida, o teor de Pb(II) foi analisado e quantificado por FAAS no resíduo.

Após a quantificação do metal do interesse, o efluente foi submetido ao tratamento com cascas trituradas cascas de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) sob as condições ótimas: pH 7; tempo de agitação 20 minutos; massa igual a 25 mg; sendo que o tamanho da partícula $115 \leq G \leq 100$ mesh e volume 15 mL. Posteriormente, com sobrenadante previamente filtrado, foi realizada uma nova quantificação de íons Pb(II) para avaliar a potencialidade do material para a remoção de íons Pb(II).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Adsorvente

5.1.1 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o material adsorvente no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula. O pH_{pcz} é o parâmetro mais importante para a descrição das propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces reversíveis.

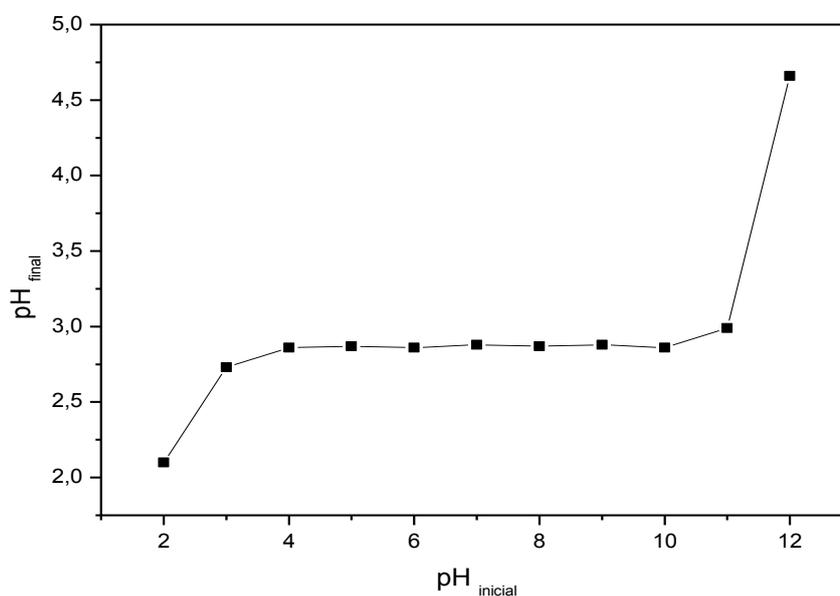
Com ele é possível determinar o potencial da dupla camada elétrica e com o potencial é possível determinar a distribuição de cargas elétricas de materiais sólidos (RIBEIRO, 2012). Em relação aos materiais adsorventes de íons metálicos catiônicos em meio aquoso, pode-se determinar o pH da fase líquida no ponto de carga zero, no qual a carga elétrica líquida da superfície do material é igual a zero.

Assim, pode-se afirmar que o pH_{pcz} é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa. Quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, adsorção de espécies aniônicas será favorecida quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (FARIA; ORFAO, PEREIRA, 2004).

A importância desta variável na adsorção salienta que as cargas do adsorbato e do adsorvente em solução devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (RIBEIRO, 2012).

O resultado obtido para o estudo do PCZ foi realizado fazendo-se uma média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, mostrados na Figura 10. O valor encontrado para o adsorvente utilizado foi de 2,77 (pH_{pcz}), logo o pH utilizado nos processos de adsorção, no caso 7,0, é maior que o valor do pH_{pcz} encontrado, indicando o favorecimento da adsorção visto que o adsorvente torna-se negativamente carregado.

Figura 10 – Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) para a casca de Pequi.



Condições: $[\text{Pb(II)}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{adv}} = 0,2 \text{ g}$; $V_{\text{sc}} = 50 \text{ mL}$; $t_{\text{agit}} = 48 \text{ horas}$; $115 < G < 100 \text{ mesh}$.

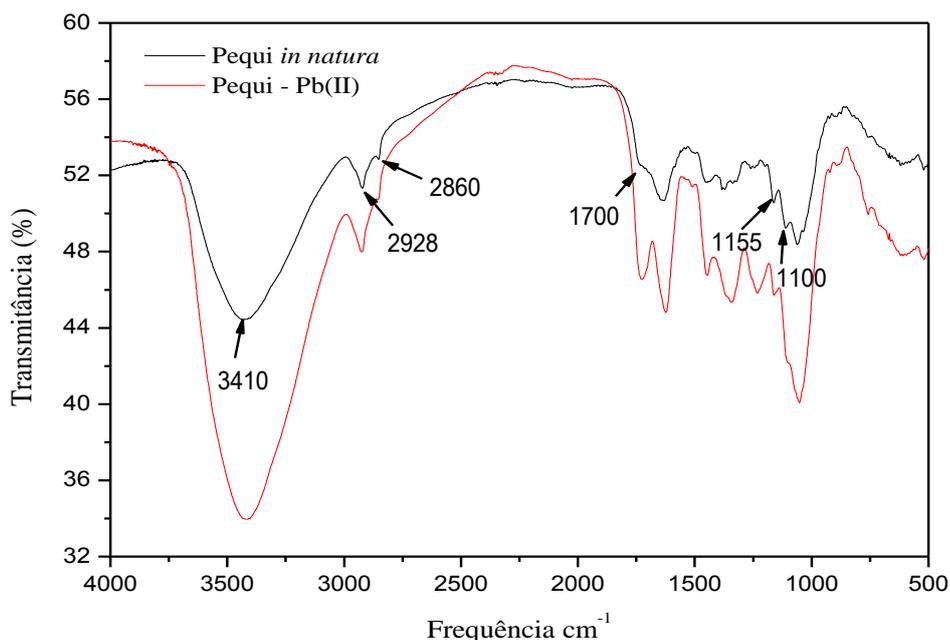
5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica amplamente utilizada como uma importante ferramenta na elucidação dos grupos funcionais que podem estar presentes nas substâncias (LOPES, 2004). Os espectros no infravermelho, para o Pequi apresentaram bandas largas de absorção na região aproximada de 3500 cm^{-1} , podendo ser atribuída a vibrações de estiramento axial de grupos O-H presente nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e nas unidades da lignina. A avaliação do espectro de infravermelho auxilia na discussão das propriedades de remoção de íons Pb(II) observadas relacionadas aos grupos funcionais principalmente das proteínas e ácidos graxos presentes.

O objetivo da utilização deste procedimento foi o de avaliar através desta técnica, os principais grupos funcionais presentes no material, e de verificar a possível modificação nas bandas do espectro após a adsorção do metal no material analisado, principalmente no que tange à disponibilidade dos principais grupos presentes nas cascas trituradas de Pequi envolvidos nos fenômenos adsorptivos. A banda larga centrada em 3410 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H presente nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e

nas unidades da lignina. Devido à presença de proteína no material existe também uma contribuição nesta região devido ao estiramento da ligação N-H de amidas (STUART, 2004). A Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho das cascas de Pequi antes e após a adsorção de Pb(II).

Figura 11 – Espectros de infravermelho das cascas de Pequi antes e após adsorção de Pb(II).



Os picos que aparecem em 2928 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} correspondem respectivamente ao estiramento da ligação C-H do grupo CH_2 . Estas bandas são atribuídas possivelmente ao componente lipídico do material. Conforme estudos realizados por Paz et al. (2014), o Pequi *in natura* apresenta os seguintes valores médios nas bases úmida e seca, respectivamente, 31,5% e 66,2% para lipídios, 2,4% e 5,1% para proteínas, 52,4% e 0% para umidade, 9,5% e 20,0% de fibra alimentar e 3,4% e 7,2% de carboidratos. Logo o maior percentual refere-se a presença de lipídios no material.

Na região de 1800 a 1500 cm^{-1} se observam um conjunto de bandas entre 1770 e 1700 cm^{-1} este conjunto pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O em geral como em 1730 e 1630 cm^{-1} . Após processo de remoção de íons Pb(II) não se observa modificações significativas na região entre 500 e 4000 cm^{-1} .

As principais modificações no espectro do material após ensaio de remoção de íons Pb(II) foram o desaparecimento de uma banda em 1155 cm^{-1} que existe no espectro do Pequi

in natura e não aparece no material após os ensaios de remoção, e uma diminuição da banda 1100 cm^{-1} , provavelmente pela interação com o íon metálico.

Observa-se também uma grande distinção na banda de 1700 cm^{-1} antes e após adsorção. De acordo com os estudos de Kappor & Viraraghavan (1997), sugere-se que os ácidos carboxílicos (-COOH) possuem o grupo carbonila (C=O) que apresenta banda de absorção característica na região entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Mais especificamente, a carbonila pertencente a um grupo COOH, não ionizado, apresenta banda de absorção na região de 1700 a 1750 cm^{-1} .

5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

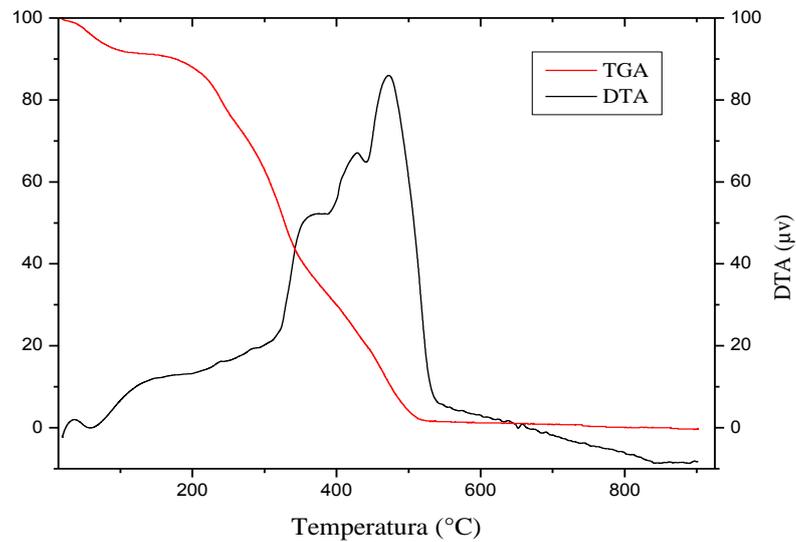
A análise termogravimétrica de uma amostra gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura (FIFIELD; KEALEY, 2000).

A partir da curva referente à análise termogravimétrica (TG), constata-se que entre 20°C e 520°C , tem-se uma perda de massa em torno de 98,1%, decorrente da eliminação da água adsorvida sobre as partículas do material adsorvente, decomposição da matéria orgânica e de substâncias voláteis presentes. Sendo assim, de acordo com as curvas referentes à análise térmica, observam-se três etapas de perda de massa.

Na primeira etapa, compreendida entre 25°C e 130°C , ocorreu uma diminuição de 8,7% da massa, correspondente à perda de umidade adsorvida. A segunda etapa de 130° a 260°C relativa à perda de massa de 16,9% sinaliza a decomposição das proteínas e carboidratos presentes nas cascas de Pequi.

A terceira etapa é observada na faixa de temperatura entre 260°C e 520°C e sinaliza para a decomposição do componente mais abundante 72,5%, os óleos de ácidos graxos. O resíduo em torno de 1,9% que é formado por cinzas que provavelmente apresenta sílica em sua composição, conforme citado na literatura (PAZ et al., 2014). A Figura 12 mostra o perfil dos resultados obtidos desta análise.

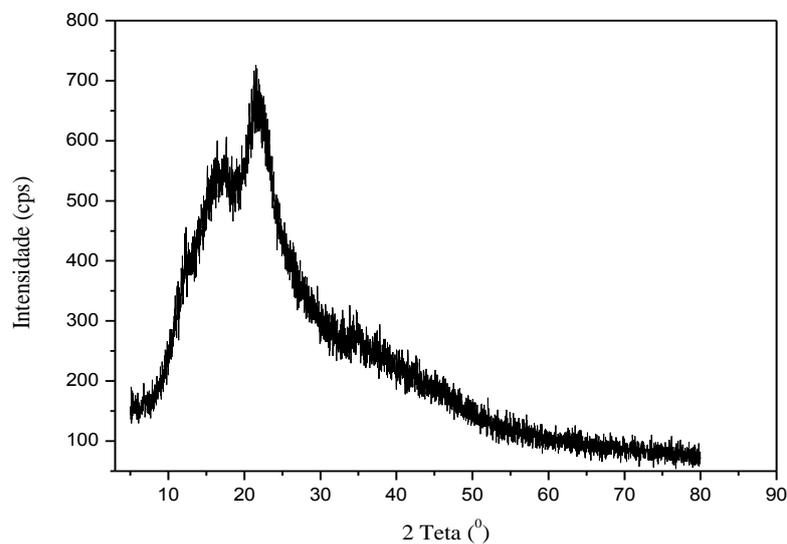
Figura 12 – Perfil DTA e TGA para as cascas do Pequi.



5.1.4 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma obtido para a casca de Pequi apresentou dois picos largos (2θ igual a 16° e 23°), pouco definidos e com abundante ruído, característicos de estruturas amorfas. A presença de carboidratos, lipídeos, proteínas e fibras na casca de Pequi pode ter contribuído para o aspecto observado neste padrão de raios X (OLIVEIRA et al., 2008). A Figura 13 apresenta o padrão de raios X da casca de Pequi *in natura*.

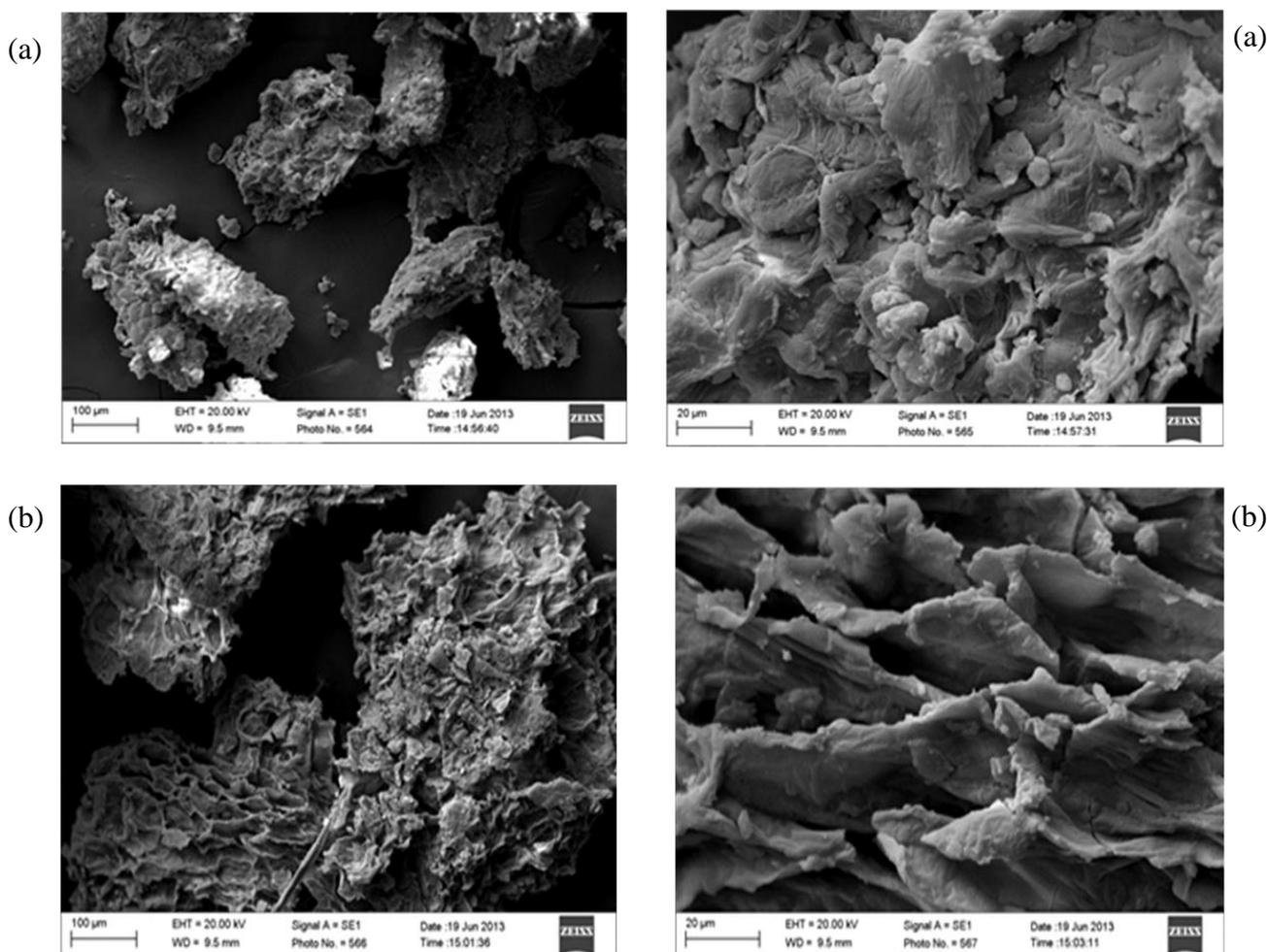
Figura 13 – Difratograma de Raios X da casca de Pequi *in natura*.



5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 14 mostra as micrografias da casca de Pequi *in natura* (a) e da casca de Pequi após adsorção do Pb(II) (b) obtidas na análise de MEV nas escalas de 100 e 20 μm . Analisando as imagens obtidas da casca de Pequi *in natura*, pôde-se observar uma superfície irregular com a presença de sulcos heterogêneos e desordenados. Já nas imagens da casca de Pequi após adsorção do Pb(II), observou-se uma alteração na morfologia na superfície da casca do Pequi (menos irregular), possivelmente atribuída ao processo de adsorção do metal.

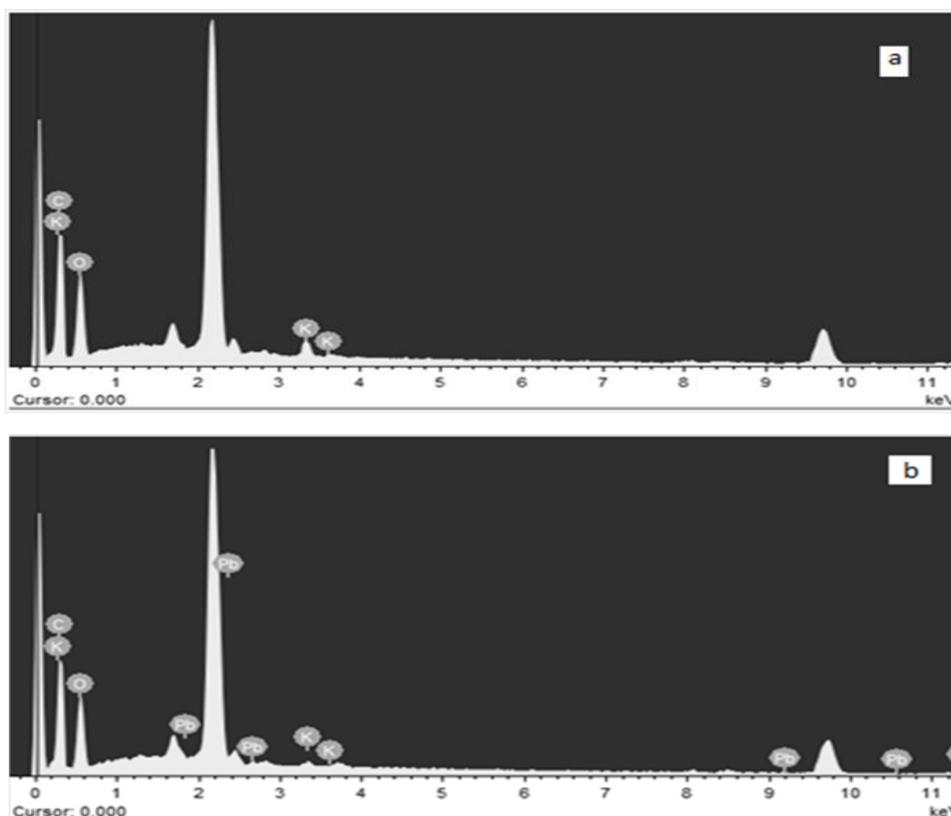
Figura 14 – Micrografias da casca de Pequi *in natura* (a) e da casca de Pequi após adsorção de 10 mg L^{-1} de Pb(II) (b), 100 e 20 μm .



Os espectros de EDS obtidos para a casca de Pequi *in natura* (a) e para a casca de Pequi após adsorção de 10 mg L^{-1} de Pb(II) (b) estão apresentados na Figura 15. A partir dos

dados foi possível observar que a estrutura da casca de Pequi *in natura* é composta por carbono (54,10%), oxigênio (44,80%) e potássio (1,09%). No espectro da casca de Pequi após adsorção de 10 mg L^{-1} de Pb(II) verificou-se uma ligeira diminuição nas quantidades de carbono (53,70%), oxigênio (43,79%) e potássio (0,33%) e a presença de Pb(II) (2,17%) adsorvido na superfície do material.

Figura 15 – Análise da energia dispersiva (EDS) da casca de Pequi *in natura* (a) e da casca de Pequi após adsorção de 10 mg L^{-1} de Pb(II) (b).



5.2 Estudos de Adsorção

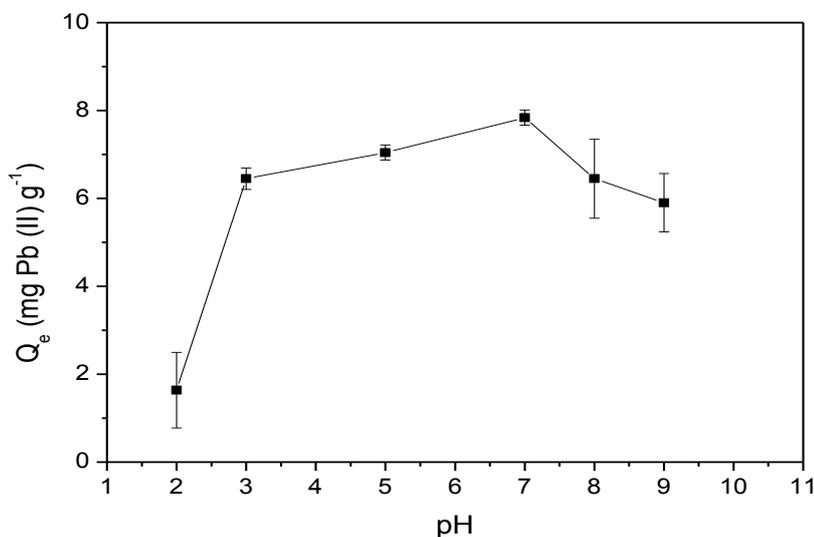
5.2.1 Efeito da Variação do pH

O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influência na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução. Mudanças no pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na

superfície dos sítios ativos do material. Adsorção de várias espécies aniônicas e catiônicas nos adsorventes é explicada pela adsorção competitiva dos íons H^+ e OH^- com os adsorbatos (HUANG; STUMM, 1973).

O efeito do pH sobre a adsorção de íons $Pb(II)$ foi estudado no intervalo de 2,0 a 9,0. A Figura 16 mostra que a quantidade máxima adsorvida pela casca do Pequi ocorreu no pH 7,0. Sendo assim, os valores máximos dos Q_e foram obtidos no pH 7,0. Conforme destaca Hassan e colaboradores (2014) a baixa adsorção do íon metálico a pH ácido é provavelmente devido à presença de excesso de íons competitivos com os sítios de adsorção. Como a densidade de carga de superfície diminui com um aumento no pH da solução, a repulsão eletrostática entre o íon metálico carregado positivamente e a superfície de adsorventes é reduzido, o que pode resultar em um aumento na % de remoção. A pH mais elevado (pH > 8,0) foi observada uma diminuição em % remoção, o que ser explicado pela repulsão entre cargas negativas das espécies predominantes aniônicas em solução e a carga de superfície negativa dos adsorventes.

Figura 16 – Efeito da variação do pH em função da adsorção de íons $Pb(II)$ utilizando cascas de Pequi como adsorvente.



Condições: $[Pb(II)] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{adv} = 25 \text{ mg}$; $V_{sc} = 15 \text{ mL}$; $t_{agit} = 20 \text{ min}$; $115 < G < 100 \text{ mesh}$.

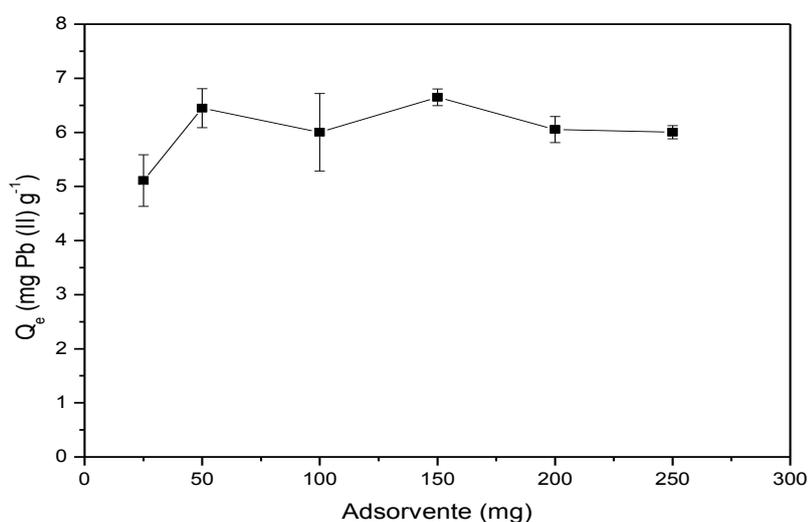
5.2.2 Efeito da Variação do Massa do Adsorvente

As quantidades de massa usadas para o estudo variaram de 25 a 250 mg. A Figura 17 mostra que a quantidade de metal adsorvida por unidade de massa do adsorvente aumenta

bruscamente até 50 mg. As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: volume 15 mL; tempo de agitação 20 minutos; pH = 7,0.

Diante dos resultados obtidos a massa considerada ótima foi 50 mg para o adsorvente de interesse, uma vez que não houve alteração significativa nos valores de Q_e em valores de massa superiores a esta, utilizando ainda menores quantidades de adsorvente, garantindo assim o baixo custo do procedimento e redução da influência no impacto ambiental.

Figura 17 – Efeito da variação da massa do adsorvente em função da adsorção de íons Pb(II) utilizando cascas de Pequi como adsorvente.



Condições: [Pb(II)] = 10 mg L⁻¹; pH = 7,0; V_{sc} = 15 mL; t_{agit} = 20 min; 115 < G < 100 mesh.

5.2.3 Efeito da Variação do Tempo

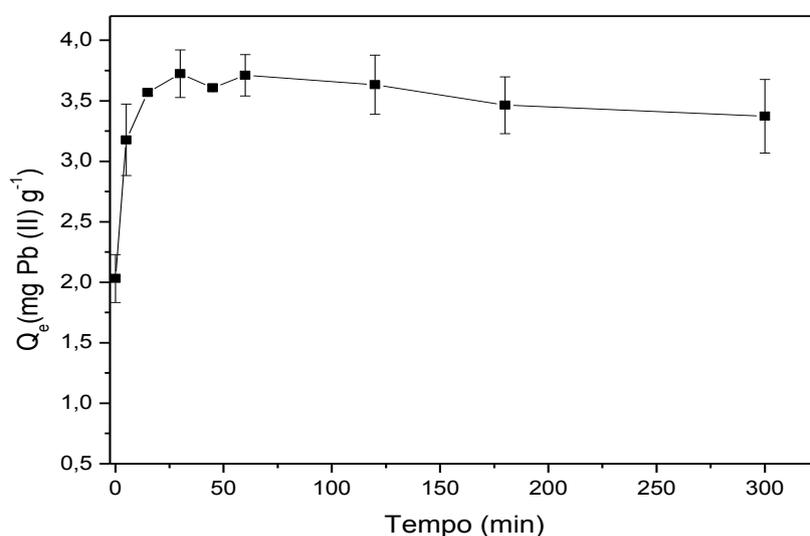
Determinar o tempo de necessário para ocorrer a adsorção é um fator importante na avaliação da eficiência do material adsorvente, o que ajuda a determinar a taxa de máxima remoção de contaminantes (YU et al., 2013).

O efeito do tempo de contato na adsorção de Pb(II) foi estudado na faixa de 0 a 300 min como mostra a Figura 18. A quantidade de íons Pb(II) retida pelo material adsorvente aumentou consideravelmente até 30 min, entretanto, entre 20 e 60 minutos não houve variação significativa entre as quantidades de íons adsorvidos por grama de biomassa utilizada. Assim, quaisquer valores de tempos de agitação nesta faixa poderiam ser utilizados

no procedimento. No entanto, é importante salientar que o tempo de equilíbrio para as isotermas foi encontrado na faixa de 60 minutos.

O tempo de 20 minutos foi escolhido devido a bons resultados apresentados na adsorção (Q_e 3,6 mg g⁻¹) neste intervalo estudado, e ainda por proporcionar rapidez e agilidade nas práticas de análise de laboratório. Valores inferiores a 15 minutos não são recomendados a fim de garantir a eficiência do processo, que no equilíbrio corresponde à capacidade máxima adsorvida, para as variáveis específicas.

Figura 18 – Efeito da variação do tempo em função da adsorção de íons Pb(II) utilizando cascas de Pequi como adsorvente.



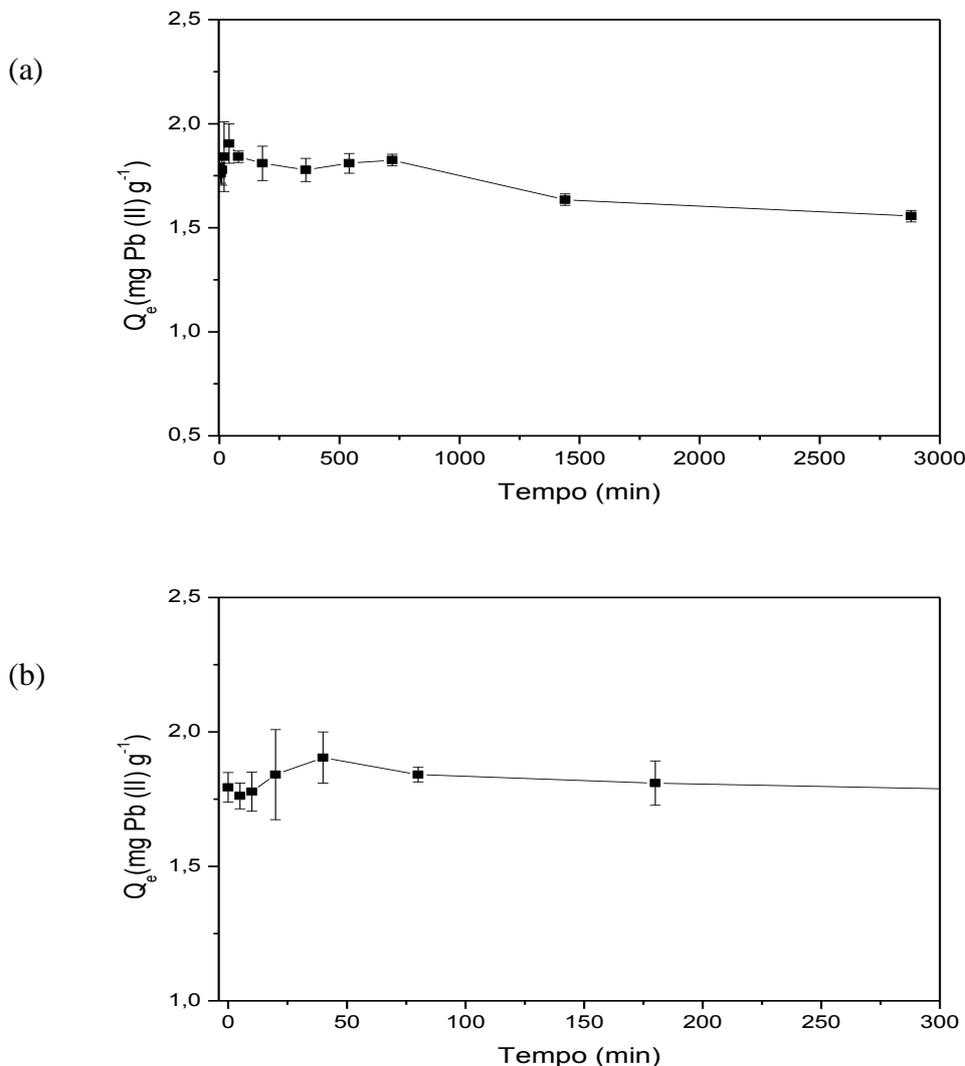
Condições: [Pb(II)] = 10 mg L⁻¹; pH = 7,0; V_{sc} = 15 mL; m = 50 mg; 115 < G < 100 mesh.

5.3 Estudo do Tempo de Equilíbrio

O estudo do tempo para se atingir o equilíbrio no processo de adsorção de Pb(II) pelo adsorvente *in natura* foi analisado por meio de experimentos de adsorção em batelada contendo 10 mg L⁻¹ de Pb(II) com intervalos de tempo variando de 0 a 2880 min (48 horas). O tempo de equilíbrio é definido como o tempo mínimo necessário para estabelecer uma mudança na taxa de concentração da solução igual ou menor de 5 % para um intervalo mínimo de 24 horas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992).

Verifica-se que no processo de adsorção os valores das quantidades em massa do analito retida em uma dada massa de adsorvente (Q_e) em estudo foram bem semelhantes em todas as faixas de tempo estudados, como pode ser observado pela formação de um platô, ou seja, forma-se um patamar na curva onde a taxa de (Q_e) para os íons Pb(II) não varia significativamente, indicando a eficiência da capacidade de remoção do metal pelo material adsorvente mesmo quando os tempos de contato foram mínimos, sinalizando possivelmente que a maioria dos sítios foi ocupada pelo íon metálico. A Figura 19 apresenta os valores de Q_e obtidos em função do tempo de equilíbrio e a imagem ampliada dos tempos iniciais deste estudo, haja vista a imagem original apresentar sobreposição dos pontos.

Figura 19 – Estudo do Tempo de Equilíbrio para adsorção de íons Pb(II) utilizando a casca triturada de Pequi (a) e imagem ampliada dos pontos iniciais (b).



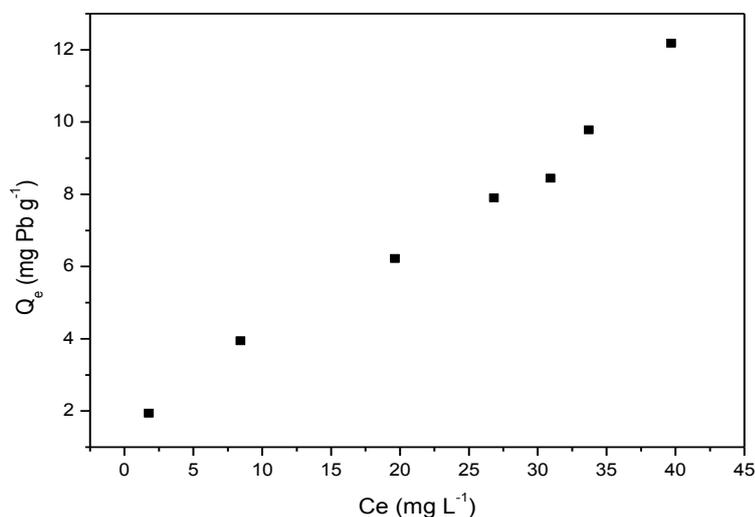
Condições: [Pb(II)] = 10 mg L⁻¹; pH = 7,0; m = 50 mg; V_{sc} = 15 mL; 115 < G < 100 mesh.

5.4 Isotermas de Adsorção

Com o intuito de se obter a capacidade máxima adsorviva (CMA) do adsorvente natural em estudo pela espécie Pb(II), foram construídas isotermas de adsorção. Este procedimento permite verificar graficamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorbato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente, utilizando as condições ótimas de pH da solução, massa do adsorvente e tempo de agitação definidas no planejamento.

As isotermas foram obtidas lançando-se no eixo das abscissas a concentração do sobrenadante (C_e) e no eixo da ordenada a quantidade máxima do metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente (g), valor de Q_e . A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (C_o) e da solução de equilíbrio (C_e) após a agitação, multiplicando-se o valor obtido pelo volume da solução em litros (0,015L) como mostra a Figura 20. O tratamento matemático dos dados foi realizado utilizando o software Origin 8.

Figura 20 – Isoterma de Adsorção.



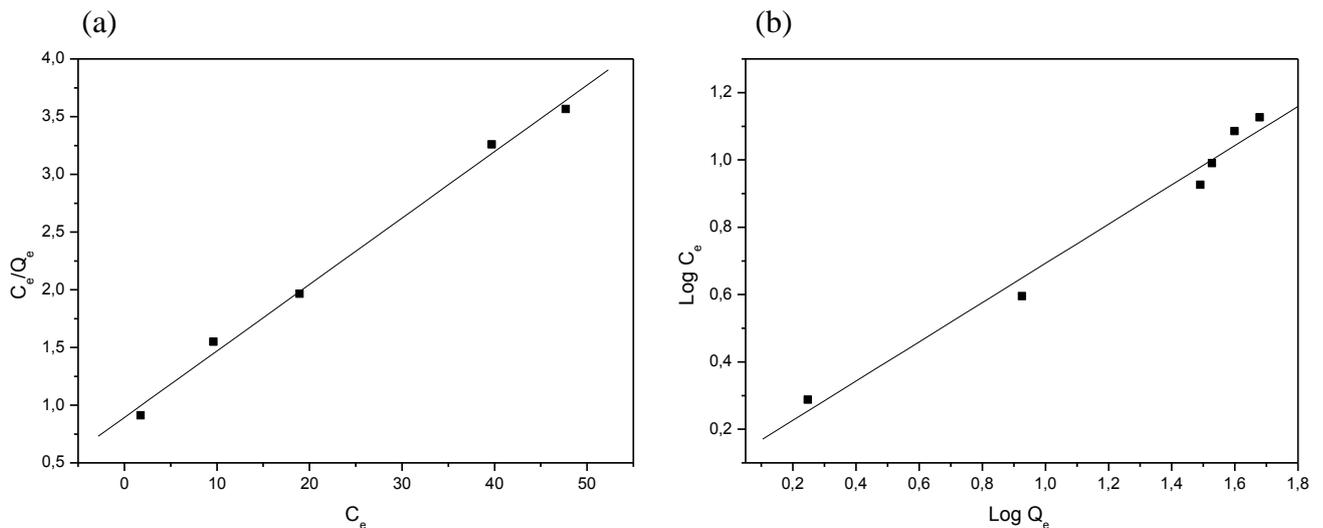
Condições: pH= 7,0; V_{sc} = 15 mL; m = 25 mg; t_{agit} = 20 min; $115 < G < 100$ mesh.

A Capacidade Máxima Adsorviva (CMA), de íons Pb(II) pelo adsorvente, foi determinada pela construção de isotermas de adsorção. Este ensaio permitiu determinar a quantidade máxima de adsorbato (mg) que pode ser adsorvido em uma determinada massa de adsorvente (g). A isoterma foi obtida lançando no eixo da coordenada a quantidade de íons

Pb(II) adsorvido pela massa do adsorvente, $Q_e(\text{mg g}^{-1})$, e no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante - C_e (mg L^{-1}).

Foi realizada a linearização da isoterma com o intuito de obter um modelo matemático que melhor descreve o fenômeno de adsorção. Os modelos aplicados foram de Langmüir e Freundlich, a Figura 21 apresenta os ajustes lineares de íons Pb(II) sobre as cascas trituradas do Pequi.

Figura 21 – Linearização segundo os modelos de Langmüir (a) e Freundlich (b).



Condições: pH= 7,0; V_{sc} = 15 mL; m= 25 mg; t_{agit} = 20 min; $115 < G < 100$ mesh.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros encontrados para os modelos matemáticos de Langmüir e Freundlich para fins de comparação e determinação do melhor coeficiente de correlação.

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de isoterma Langmüir e Freundlich.

Langmüir model			Freundlich model		
$Q_0/ (\text{mg g}^{-1})$	$b/ (\text{L mg}^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2
42	0,024	0,9971	0,776	1,71	0,9904

Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando os coeficientes de correlação linear (R^2) para os modelos aplicados, temos que a linearização segundo Langmüir apresentou um coeficiente de 0,9971, e a linearização segundo o modelo de Freundlich de 0,9904. Estes resultados indicam que os dois modelos

são adequados para avaliar a adsorção de íons Pb(II) pelas cascas trituradas do Pequi (OLIVEIRA, 2011), sugerindo que provavelmente em virtude da heterogeneidade do material a adsorção ocorra em monocamadas e multicamadas (RUTHVEN, 1984).

A obtenção da capacidade máxima de adsorção (CMA) para o modelo de Langmuir foi obtida segundo a equação 2 abaixo:

$$(2) \quad 1/Q_e = 1/Q_{\max} + 1/b \cdot Q_{\max} \times 1/C_e$$

Onde:

Q_e = Quantidade da espécie analítica adsorvida;

C_e = concentração da espécie analítica no equilíbrio;

Q_{\max} = Parâmetro de Langmüir relacionado com a capacidade máxima de adsorção;

b = Parâmetro de Langmüir relacionados com as forças de interação adsorvente-adsorbato .

A partir da equação supracitada o valor de CMA obtida até o presente momento foi de 42 mg g⁻¹, indicando que as cascas trituradas do Pequi tem potencialidade na adsorção de íons Pb(II).

5.5 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, esta é dependente das características físico-químicas do adsorbato, do adsorvente e da solução (SCHNEIDER, 2008). Além disso, informações cinéticas de adsorção de metais são necessárias para selecionar as condições necessárias para processos de grande escala de remoção de metais.

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do soluto que controla o tempo de residência do adsorbato na interface do sólido em solução. Vários modelos cinéticos foram estabelecidos para compreender a cinética a cinética de adsorção e o passo limitante da velocidade, entre eles se destacam o de Pseudo-primeira ordem e o de Pseudo-segunda ordem, para o estudo de adsorção de metais pesados (NOROOZI et al., 2007).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser descrito pela equação 3 em sua forma linear:

$$(3) \quad \frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{Q_e} \right) t$$

Onde:

Q_t = quantidade de adsorção no tempo (mg g^{-1});

Q_e = quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

K_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem em ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (WU et al., 2009);

t = tempo.

O modelo de pseudo-primeira ordem em sua forma linear, onde k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), (FEBRIANTO et al., 2009), é geralmente expresso pela equação 4, citada abaixo:

$$(4) \quad \log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 t$$

Os valores das constantes de velocidade são obtidos plotando-se valores de $\log(Q_e - Q_t)$ em função de t , obtendo-se então valores de coeficientes de correlação (R^2). Similarmente a partir da linearização do gráfico t/Q_t em função de t , obtém-se um valor de R^2 (MA et al., 2012). Aplicando-se os dois modelos à um sistema podemos obter informações que permitem indicar qual modelo melhor expressa o processo de adsorção, a partir dos valores de r^2 , quanto mais próximo de 1 for esse valor, mais linear é a reta do gráfico, e portanto o Q_e calculado será mais próximo do Q_e experimental.

Wu e colaboradores (2009), em seu trabalho de revisão afirma que alguns dados experimentais da literatura reportam que o modelo de Pseudo-segunda ordem é mais apropriado que o de pseudo-primeira ordem, sendo que apenas uma pequena quantidade de artigos que apontam o contrário, quando se aplica à análise cinética de adsorção.

Dessa forma, a partir dos dados do estudo cinético de adsorção de Chumbo pelas cascas de Pequi, foram aplicados segundo os modelos de Pseudo-primeira ordem e de Pseudo-segunda ordem, e a partir das linearizações mencionadas acima, obteve-se os valores das constantes de velocidade dos respectivos modelos.

A Tabela 3 apresenta os valores de Q_e e os valores das constantes de velocidade calculadas para cada modelo apresentado.

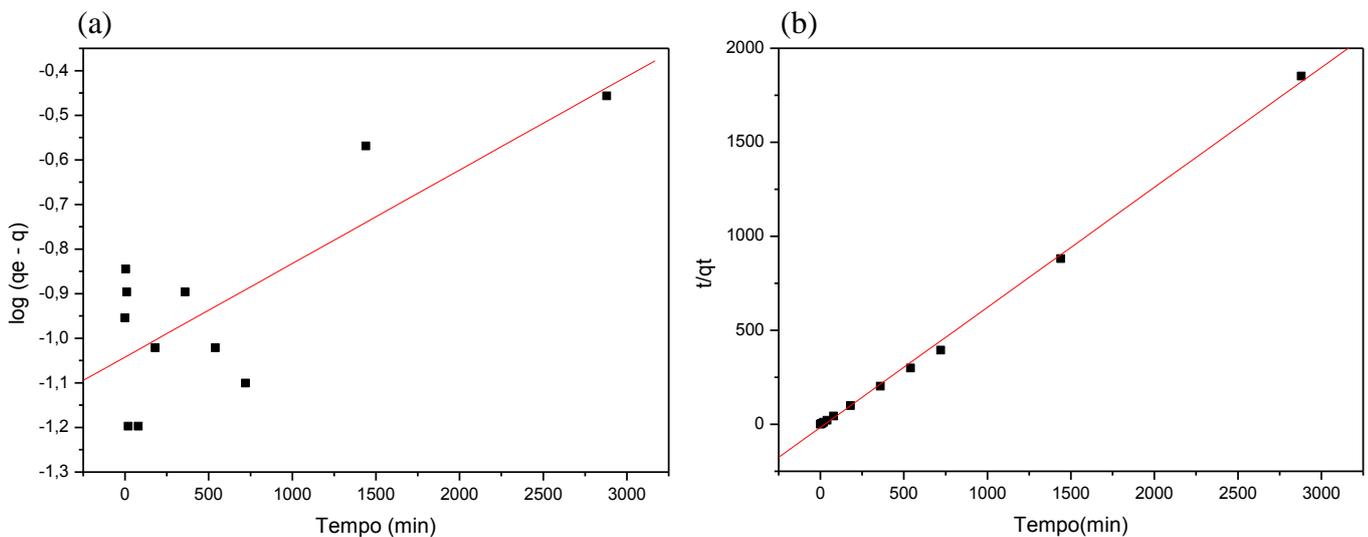
Tabela 3 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem na adsorção de Pb(II) pelas cascas de Pequi.

Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
$K_1/$ (min^{-1})	$Q_e \text{ exp}/$ (mg g^{-1})	$Q_e \text{ cal}/$ (mg g^{-1})	R^2	$K_2/$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$Q_e \text{ exp}/$ (mg g^{-1})	$Q_e \text{ cal}/$ (mg g^{-1})	R^2
0,00921	0,92	12,11	0,484	0,053	12,68	12,66	0,999

Fonte: Elaborada pela autora.

Foi realizada a linearização do estudo cinético com o intuito de obter um modelo matemático que melhor descreve a velocidade do fenômeno de adsorção. Os modelos aplicados foram: Pseudo primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, e os ajustes lineares são apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Linearização segundo os modelos Pseudo primeira ordem (a) e Pseudo-segunda ordem (b).



Condições: $[\text{Pb(II)}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$; $V_{\text{sc}} = 15 \text{ mL}$; $m = 50 \text{ mg}$; $115 < G < 100 \text{ mesh}$.

Os resultados do estudo cinético apresentado na tabela acima, apontam que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Pseudo-segunda ordem, por apresentar melhor valor de R^2 em comparação com o de Pseudo-primeira ordem e o Q_e calculado é mais próximo do experimental. Esse modelo assume que o processo de adsorção ocorre em sítios localizados com nenhuma interação entre os adsorbatos, e que a máxima adsorção ocorre pela saturação de uma monocamada de adsorbatos na superfície do adsorvente, levando ao

processo químico, devido a forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre os íons de metais pesados e os grupos do adsorvente (SHIN; HONG; JANG, 2011).

5.6 Amostra

A metodologia foi aplicada para o resíduo gerado em aulas experimentais de Química Analítica Experimental I das aulas de graduação de Química da UEG/CCET. Diante da possível existência de material particulado na amostra, esta foi previamente filtrada em papel de filtro Quanty e o efluente que apresentava alta acidez em torno de 3,5, foi ajustado para a faixa ótima de pH estudado anteriormente, a um valor de 7,0, utilizando solução de NaOH 0,3 mol L⁻¹, antes do contato com o adsorvente. A concentração de íons Pb(II) na amostra foi quantificado por FAAS através de curva de calibração utilizando padrão certificado de chumbo, antes e após o tratamento com as cascas trituradas de Pequi. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos nos ensaios para a remoção de Pb(II) na amostra, sinalizado para o material apresenta potencialidade na remoção de íons chumbo em águas.

Tabela 4 – Resultado do estudo de remoção de íons Pb(II) na amostra.

Amostra	[Pb(II)]_{inicial} (mg L⁻¹)	[Pb(II)]_{final} (mg L⁻¹)	% Remoção
Resíduo de aulas de Química Analítica	5,4	0,8	85,3

Fonte: Elaborada pela autora.

6 CONCLUSÃO

Em que pese o material estudado neste trabalho, os resultados iniciais obtidos até o presente momento, corroboram para a potencialidade do mesmo em adsorver íons metálicos.

O espectro obtido da análise do FTIR sinalizou para a presença de grupos como: carbonilas, hidroxilas que apresentam habilidade em adsorver espécies metálicas. O difratograma de raio-X revela uma matriz complexa e heterogênea em conformidade aos resultados observados na microscopia eletrônica de varredura mostrando uma estrutura superficial porosa que facilita a interação com os íons.

Os estudos relacionados ao processo de adsorção pelo adsorvente remetem à eficiência da remoção. O pH é uma variável importante, que deve ser controlada para obter uma alta eficiência no processo de remoção. O estudo da capacidade de adsorção das cascas trituradas do Pequi mostrou que o pH ótimo para a remoção foi de 7,0.

As isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmüir e Freundlich apresentaram valores elevados e próximos para os respectivos valores dos coeficientes de correlação (R^2) indicado que os dois modelos são adequados para avaliar a adsorção de íons Pb(II) pelas cascas trituradas do Pequi em águas, sugerindo que a adsorção ocorre em uma camada saturada (monocamada) sobre a superfície do adsorvente ou em multicamadas provavelmente devido à heterogeneidade do material. A capacidade máxima de adsorção de íons Pb(II) pelo adsorvente encontrada foi de 42 mg g^{-1} , indicando que as cascas trituradas do Pequi tem potencialidade na adsorção de íons Pb(II), pois apresenta interações favoráveis em se ligar aos sítios ativos do adsorvente.

Sendo assim, os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que as cascas trituradas de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) constituem uma alternativa em potencial para remoção de íons Pb(II) em ambientes aquosos, uma vez que o procedimento proposto é simples, de baixo custo, trazendo melhoria da qualidade de águas contaminadas.

7 PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE

Diante dos resultados que comprovam a eficiência das cascas trituradas de Pequi, o material adsorvente em estudo, há uma perspectiva de realização de futuros estudos de dessorção do íon metálico com possibilidades para a recuperação do contaminante, especialmente aqueles que apresentam valor agregado.

Além disso, avaliar a capacidade do material em estudo em adsorver outros íons metálicos, inclusive com a realização de estudos a fim de avaliar a interferência na determinação de íons Pb(II).

REFERÊNCIAS

ADEYEMI, O.; OGinni, O.; OSUBOR, C. C.; OLOYEDE, O. B.; OLADIJI, A. T.; ADEBAYO E. A. Effect of water contaminated with phthalate, benzene and cyclohexane on *Clarias gariepinus* cellular system. **Food and Chemical Toxicology**, Inglaterra, v.47, n.8, p.1941-1944, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Cuidando das águas:** soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília: ANA, 2011. 154 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Progestão:** Incentivo aos estados para implementar a Política Nacional de Recursos Hídricos. Balanço das Águas. 3 ed. Brasília: ANA, 2014. 19 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Cooper. Syracuse, U. S. Department of Commerce, 1999. 272 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Interacion Profile for Lead, Manganese, Zinc and Copper. Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services, May. 2004. 121 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Lead. Atlanta, 2007. 528 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Lead. Atlanta, 1993. 307 p.

AKIBA, N.; GAUBEUR, I. Avaliação e aplicação de agrossíduo na retenção de cobre e manganês: Remediação de águas contaminadas. In: II Simpósio de Iniciação Científica da Universidade Federal do ABC-SIC-UFABC, Santo André, nov. 2009. Disponível em: <http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_30.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2014.

ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa Oleifera* para BTEX em amostras aquosas.** 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita.** 2013. 102p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M.. Uso do vermicomposto para remoção de cádmio e manganês em águas residuais. **Horizonte Científico**, v.1, p.1-20, 2008.

ALVES, V. N. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de *Moringa Oleífera* como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas.** 2010. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; REZENDE, H. C.; COELHO, N. M. M. Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, n.96, p.82-85, 2010.

ARAÚJO, F. D. A Review of *Caryocar brasiliense* (Caryocaraceae): an Economically Valuable Species of the Central Brazilian Cerrados. **Economic Botany**, v.49, p.40-48, 1995.

ALMEIDA, S. P.; COSTA, T. S. A.; SILVA, J. A. Frutas Nativas do Cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. In: Sano, S. M.; Almeida, S. P.; Ribeiro, J. F. (Org.). **Cerrado: ecologia e flora.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2008. 1279 p.

ASSIS, P. A. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente.** 2012. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

AZOUAOU, N.; SADAOU, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, Holanda, v.184, p.126-134, 2010.

BAIRD, C. **Química ambiental.** 2. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

BARDOS, P.; BONE, B.; BOYLE, R.; ELLIS, D.; EVANS, F.; HARRIES, N. D.; SMITH, J. W. N. Applying Sustainable Development Principles to Contaminated Land Management Using the SuRF-UK Framework. **Wiley Periodical Remediation**, v.21, n.2, p.77-100, 2011.

BISOGNIN, R. P. **Análise do potencial microbiano de uma biopilha na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos.** 2012. 139f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

BOLETIM INFORMATIVO UFMG. Os Frutos da Genética. Ana Rita Araújo. Ano 32, n.1511, 2005. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/boletim/bol1511/sexta.shtml>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental.** 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL. Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. In: Diário Oficial da União, Brasília, 2 set. 1981.

BRASIL. **Legislação de Direito Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Saraiva, 2009a.

BRASIL. Resolução. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial, p.81-84, 30 dez. 2009b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357/2005. Brasília, 2005. 23p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2015.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**. Aston: Aston University, v.2, 2002. 432 p.

CAMPOS, I. Z. A. A Importância de Tratamento de Águas Residuais Através da Biorremediação: uma análise principiológica. **Revista de filosofia do direito, do estado e da sociedade (FIDES)**, Natal, v.5, n.2, jul./dez. 2014.

CAVACANTI, E. Água e cidadania: a privatização dos recursos hídricos e os atores sociais. **Revista Unicuritiba**, v.3, n.36, 2014.

CALADO, C. S.; SILVA, V. L.; PASSAVANTE, J. Z. DE O.; ABREU, C. A. M. DE; LIMA FILHO, E. S.; DUARTE, M. M. M. B.; DINIZ, V. G. S. Cinética e equilíbrio de biosorção de chumbo por macroalgas. **Tropical Oceanography**, Recife, v.31, n.1, p.27-36, 2003.

CARDOSO, L. M.; REIS, B. L.; HAMACEK, F. R.; SANT'ANA, H. M. P. Chemical characteristics and bioactive compounds of cooked pequi fruits (*Caryocar brasiliense* Camb.) from the Brazilian Savannah. **Fruits**, v.68, p.3-14, 2013.

CARVALHO, P. E. R. Pequizeiro *Caryocar brasiliense*. **Embrapa Florestas: Comunicado Técnico**, Colombo, v. 230, 2009. 10 p.

CHATTERJEE, S. K.; BHATTACHARJEE, I.; CHANDRA, G. Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*. **Journal of Hazardous Materials**, Holanda, v.175, p.117-125, 2010.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte, 2010.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

COMIN, N. As Águas No Brasil: Aspectos Socioambientais e Jurídicos. In: **Os recursos naturais e o homem: o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado frente à responsabilidade solidária**, Caxias do Sul: Educs, p. 145-158, 2012.

COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.F.; RAVAGNANNI, T.M.K. Captação de cromo por biomassa de algas marinhas: Isotermas de adsorção. 12º COBEQ, Anais, 1998.

CUNHA, C. S. M.; OLIVEIRA, D. P.; SILVA, C. P.; GARCIAL, K. G. V.; NASCIMENTO, C. D. V.; OLIVEIRA, E. T. Dinâmica do chumbo no ambiente terrestre. **Revista ACSA**, v.10, n.3, p.01-10, jul./set. 2014.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DABOWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. **Adv Colloid interfac**, p.135-224, 2000.

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

DAVIES, B. E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.177-193.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, n.2-3, p.220-229, 2008.

DIAS, B. F. S. (Coord.). **Alternativas de desenvolvimento dos Cerrados: manejo e conservação dos recursos naturais renováveis**. Brasília: FUNATURA - Fundação Konrad Adenauer, 1991.

DUNMADE, I. The Role of Sustainable Remediation in the Preservation of Biodiversity: areas of opportunities. **Journal of Biodiversity Management & Forestry**, v.2, n.1, p.1-2, 2013.

EZERONYE, O. U.; ASAMUDO, N. U.; DADA, A. S. **African Journal Biotechnology**, v.4, n.13, p.1548-1553, 2005.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v.38, n.8, p.2043-2052, apr. 2004.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, n.1, p.49-54, jan. 2011.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v.32, n.3, p.623-638, 2009.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 116f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA (FIT). Chumbo e seus compostos. **CETESB: Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental**, jan. 2012.

FIFIELD, F.W.; KEALEY, D. **Principles and Practice of Analytical Chemistry**. 5 ed. Oxford: Blackwell Science, 2000.

FRANCO, E. Tecnologia sustentável, as lições de Israel. **Revista IstoÉ**, ano 35, n.2166, 18 mai. 2011.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p.34-46, 2008.

GODINHO, A. L. P. **Aproveitamento de rejeito agroindustrial como adsorvente de contaminante orgânico**. 2011. 79p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

GOLAB, Z.; BREITENBACH, M; JEZIERSKI, A. Sites of copper-binding in *Streptomyces pilosus*. **Water, Air and Soil Pollution**, v.82, p.713-721, 1995.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Inc. Soc.**, Brasília, v.6, n.2, p.105-113, 2013.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; STREY, L.; LINDINO, C.A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E.P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic

heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum. Technology**, v.34, n.1, p.79-87, 2012.

GONÇALVES, JÚNIOR, A.C.; MENEGHEL, A.P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D.C.; COELHO, G.F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.1, p.94-99, 2013.

GOOGERDCHIAN, F.; MOHEB, A.; EMADI, R. Lead sorption properties of nanohydroxyapatite–alginate composite adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, Suíça, v.200-202, p.471-479, 2012.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. **Academic Press**, Nova York, v.1, p.61-84, 1962.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; ELHADIBY, H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, n.68, p.125-130, 2014.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, p.10-18, 2009.

HIGUCHI, T. Microbial degradation of lignin: role of lignin peroxidase, manganese peroxidase and laccase. **Proceedings of Japanese Academy**, v.80, p.204-214, 2004.

HOFRICHTER, M. Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v.30, p.454-466, 2002.

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, n.1-3, p.995-1000, 2009.

HUANG, C.P.; STUMM, W. Specific adsorption of cations on hydrous $\text{g-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Colloid Interface Science**, v.43, p.409-420, 1973.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Vocabulário Básico de Recursos Naturais e Meio Ambiente**. 2 ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2004. 332p.

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, São Paulo, v.32, n.1, p.33-42, 2007.

INSTITUTO SOCIEDADE, POPULAÇÃO E NATUREZA (ISPN). **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Pequi**. Série Manual Tecnológico. 2 ed. Brasília: ISPN, 2010. 48 p.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados**, São Paulo, v.25, p.135-158, 2011.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em minas gerais. **Química Nova**, v.22, p.47-52, 1999.

KAPPOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Niger*. **Bioresource Technology**, v.61, p.221-227, 1997.

LEVIN, R.; BROWN, M. J.; KASHTOCK, M. E.; JACOBS, D. E.; WHELAN, E. A.; RODMAN, J.; SCHOCK, M. R.; PADILLA, A.; SINKS, T. Lead exposures in U.S. children: implications for prevention. **Environmental Health Perspectives**, v.116, n.10, p.1285-1293, 2008.

LEZCANO, J. M.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUÑOZ, J. A.; GARCÍA-BALBOA, C. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from a eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.10, p.2666-2674, jul. 2011.

LIANG, S.; GUO, X.; TIAN, Q. Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel. **Desalination**, Amsterdam, v.275, p.212-216, 2011.

LIMA, I. V. C.; FERREIRA, J. M. Estudo da aplicação de adsorventes oriundos de processos industriais na sorção de metais pesados e corantes em efluentes têxteis. XIX CONIC, III CONITI, VII JOIC, CTG – UFPE, 2011.

LOPES, W. A. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, n.27, p.670-673, 2004.

LOUREIRO, S. M.; PEREIRA, V. L. D. V. Gestão ambiental de recursos hídricos e a hidroeletricidade no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.18, n.1, p.388-398, abr. 2014.

MA, X.; LI, L.; YANG, L.; SU, C.; WANG, K.; YUAN, S.; ZHOU, J. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical $CaCO_3$ -maltose meso/macroporous hybrid materials: adsorption isotherms and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.209-210, p.467-477, 2012.

MACHADO, F. M. **Adsorção do corante sintético vermelho reativo 194 de efluente aquoso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por carvão ativado**. 2011. 49f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

MADRID, Y.; BARRIO-CORDOBA, M. E.; CÁMARA, C. Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters. **Analyst**, v.123, p.1593-598, 1998.

MAIA, A. M. S.; GARCIA, R. B. Adsorção de Poli (acrilamida-b-N, N-dihexilacrilamida) sobre Arenito: determinação das condições para se atingir o equilíbrio real. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n. 1, p. 76-79, 2007.

MARTINS, A. E.; PEREIRA, M. S.; JORGETTO, A. O.; MARTINES, M. A. U.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; CASTRO, G. R. The reactive surface of Castor leaf (*Ricinus communis* L.) powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. **Applied Surface Scienc**, v.276, p.24-30, 2013.

MATOS, G. D. **Ampliação das potencialidades da espectrometria de absorção atômica baseada em spray térmico (TS-FF-AAS)**. 2007. 106f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, 2007.

MELO JÚNIOR, A. F.; CARVALHO, D.; PÓVOA, J. S. R.; BEARZOTI, E. Estrutura genética de populações naturais de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n.66, p.56-65, dez. 2004.

MENHEGEL, A. P.; GONÇALVES, JÚNIOR, A. C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D. C.; LINDINO, C. A.; STREY, L. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air e Soil Pollution**. v.224, p.1383-1396, 2013.

MIRANDA, J. B.; SILVA, H. K. P. Avaliação da contaminação por metais pesados nas áreas estuarinas de Pernambuco: uma revisão bibliográfica. **Cientec: Revista de Ciência Tecnologia e Humanidades do IFPE**, v.3, n.1, jul. 2011.

MIRANDA-VILELA, A. L. **Avaliação dos efeitos antígenotóxicos, antioxidantes e farmacológicos de extratos da polpa do fruto do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 2009. 188f. Tese (Doutorado em Biologia Animal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010a.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health**, v.15, n.2, p.119-129, 2004.

MOREIRA, I. T. A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2010. 221f. Dissertação (Mestrado em geoquímica: petróleo e meio ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010b.

MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans, and characterization of the microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v.57, p.73-82, 2004.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: Princípios de Bioquímica**. 4 ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, v.B139, p.167-174, 2007.

NUNES, A. S. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos**. 2014. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Itapetinga, 2014.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v.33, n.7, p.1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 220f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UFRJ/ COPPE, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, W. L.; SCARIOT, A. Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável de pequi. **Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia**, Brasília, 2010. 85 p.

OLIVEIRA, M. E. B; GUERRA, N. B.; BARROS, L. M.; ALVES, R. E. Aspectos agronômicos e de qualidade do pequi. **Embrapa Agroindústria Tropical**, Fortaleza, 2008. 32 p.

ONNERUD, H.; ZHANG, L.; GELERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. polymerization of monolignols by redox shuttle-mediated enzymatic oxidation. **The Plant Cell, Rockville**, v.14, p.1953-1962, 2002.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. 176f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, 2000.

PAZ, J. G.; PACHECO, P.; SILVA, C. O.; PASCOAL, G. B. Análise da composição nutricional e de parâmetros físico-químicos do Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) *in natura*. **Linkania**, 8 ed., v.1, n.5, jan./abr. 2014.

PRANCE, G. T.; SILVA, M. F. **Caryocaraceae**. Flora Neotropical, Monograph, n.12, New York: Hafner, 1973. 75p.

RAJ, K. R.; KARDAM, A.; SRIVASTAVA, S. Development of polyethylenimine modified Zea mays as a high capacity biosorbent for the removal of As(III) and As(V) from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v.122, p.66-70, 2013.

RIBEIRO, D. M. **Propriedades físicas, químicas, e bioquímicas de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) de diferentes regiões do cerrado**. 2011. 63f. Dissertação (Mestrado em nutrição animal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma Cerrado. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. (Ed.). **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina, DF: Embrapa-CPAC, 1998. Cap.3, p.87-166.

RIBEIRO, R. F. L.; SOARES, V. C.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C. C. Efficient removal of Cd²⁺ from aqueous solutions using by-product of biodiesel production. **Journal of Hazardous Materials**, v.237, n.238, p.170-179, 2012.

RIBEIRO, R. F. L. **Avaliação das tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso**. 2012. 159f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Uberlândia, 2012.

RODRIGUES, E. Restauração Química. In: **Ecologia da Restauração**. Londrina: Editora Planta, 2013. 300 p.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de Argilas Bentonitas e Diatomitas e sua Aplicação como Adsorventes. **Química Nova**, v.32, n.8, p.2064-2067, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, p.1-464, 1984.

SANDGREN, M.; SAHLBERG, J.; MITCHINSON, C. Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes. **Prog. Bioph. Mol. Biol.**, v.89, p.246-291, 2005.

SHAFEY, E. I. E. Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solutions on a carbonaceous sorbents chemically prepared from rice husk. **Journal of hazardous Materials**, Holanda, v.175, p.319-327, 2010.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera Lam.* seed powder. **Bioresource Technology**, v.97, p.299-305, 2006.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SHIN, K. Y.; HONG, J. Y.; JANG, J. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: Isotherms and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v.190, p.36-44, 2011.

SILVA, F. H. L.; FERNANDES, J. S. C.; ESTEVES, E. A.; TITON, M.; SANTANA, R. C. Populações, matrizes e idade da planta na expressão de variáveis físicas em frutos do pequizeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.34, p.806-813, 2012.

SILVA, J. A. **Direito ambiental constitucional**. 9 ed. São Paulo: Malheiros, 2011.

SILVA, M. L.; FERNANDES, N. S. Análise da Serragem de Madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr^{3+} e Pb^{2+} de resíduos laboratoriais. *Publica VI*, p.37-45, 2010.

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. **Revista DAE**, n.193, set./dez. 2013.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, E. A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, n.3, p.661-671, 2009.

SIMPLÍCIO, C. G. A gestão descentralizada dos recursos hídricos no Brasil, Sob o prisma do estado democrático de direito. **Revista Direito e Liberdade (RDL-ESMARN)**, v.16, n.1, p.39-63, jan./abr. 2014.

SIQUEIRA, P. F.; SILVA, C. A.; SILVA, I. A. Adsorção de níquel e cobalto em resina de troca iônica como alternativa para o tratamento de licor de lixiviação. **REM: Revista Escola de Minas**, v.64, n.3, p.319-326, jul./set. 2011.

SOLIMAN, E. M.; AHMED, S. A. ; FADL, A. A. Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe(III) and heavy-metal ions from natural water samples. **Arabian Journal of chemistry**, Arábia Saudita, v.4, p.63-70, 2011.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, v.2, 2002.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

SOUZA, M. C. B.; MANCEBO, A. C. A.; SANTOS, H. C. N.; COSTA, A. L. R.; TAITSON, P.; MOREIRA, M. F. R. Fatores ambientais e reprodução: metais. **Jornal Brasileiro de Reprodução Assistida**, v.14, p.38-42, 2010.

SOUSA, R. B. **Avaliação da Adsorção de Íons Níquel em Quitosana e em Esferas de Quitosana**. 2014. 48f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Universidade Estadual de Goiás, 2014.

STREY, L.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D. C. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. Boca Raton, CRC Press Taylor e Francis Group, 1 ed. v.1, p.433-436, 2013.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications**. 1 ed. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

SUZUKY, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v.34, n.1, p.101-105, 2011.

TAVARES, C. R. G; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção- EBA, Rio de Janeiro, p.24-31, 2003.

THE ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP II (APG). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants. **Botanical Journal of the Linnean Society**, London, v. 141, p. 399-436, 2003.

TONANI, K. A. A. **Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da Estação de Tratamento de Esgoto de Ribeirão Preto**. 2008. 179f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

UNITED NATIONS (UN). The World at Six Billion. Population Division Department of Economic and Social Affairs. 1999. Disponível em: <<http://www.un.org/esa/population/publications/sixbillion/sixbillion.htm>>. Acesso em: 17 dez. 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Batch: Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA, v.530, SW-87/006, p.75-86, 1992.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com íons Metálicos**. 2009. 84f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC, Rio de Janeiro, 2007.

VERA, R.; NAVES, R. V.; NASCIMENTO, J. L.; CHAVES, L. J.; LEANDRO, W. M.; SOUZA, E. R. B. Caracterização Física de Frutos do Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) no Estado de Goiás. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.35, n.2, p.71-79, 2005.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v.41, n.18, p.4017-4029, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Environmental health criteria 85 - lead - environmental aspects. Geneva, 1989. 106 p.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; HUANG, S. C.; JUANG, R. S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. **Chemical Engineering Journal**, v.151, p.1-9, 2009.

XIAO, Z. H.; ZHANG, R.; CHEN, X. Y.; LI, X. L.; ZHOU, T. F. Magnetically recoverable Ni carbon nanocomposites: Solid-state synthesis and the application as excellent adsorbents for heavy metal ions. **Applied Surface Science**, v.263, p.795-803, 2012.

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.

YU, X.; TONG, S.; GE, M.; WU, L.; ZUO, J.; CAO, C.; SONG, W. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, p.33-943, 2013.

ZHONG, L.; PENG, X.; YANG, D.; SUN, R. Adsorption of Heavy Metals by a Porous Bioadsorbent from Lignocellulosic Biomass Reconstructed in an Ionic Liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.60, n.20, p.5621-5628, may. 2012.