



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS HENRIQUE  
SANTILLO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

CLECIANE SOUZA SALES

AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DAS CASCAS TRITURADAS DO JATOBÁ-  
DO-CERRADO (*Hymenaea stignocarpa*) *IN NATURA* E QUIMICAMENTE TRATADO  
NA ADSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL(II) E COBRE(II) EM ÁGUAS

ANÁPOLIS - GO  
2018

CLECIANE SOUZA SALES

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DAS  
CASCAS TRITURADAS DO JATOBÁ-DO-  
CERRADO (*Hymenaea stagnocarpa*) *IN*  
NATURA E QUIMICAMENTE TRATADO NA  
ADSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL(II) E COBRE(II)  
EM ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de Concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Signini

Co-orientadora: Profa. Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo

ANÁPOLIS – GO  
2018

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DAS CASCAS TRITURADAS DO JATOBÁ-  
DO-CERRADO (*Hymenaea stigonocarpa*) *in natura* E QUIMICAMENTE  
TRATADO NA ADSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL(II) E COBRE(II) EM ÁGUAS**

**CLECIANE SOUZA SALES**

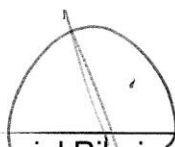
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 23/02/2018 por:



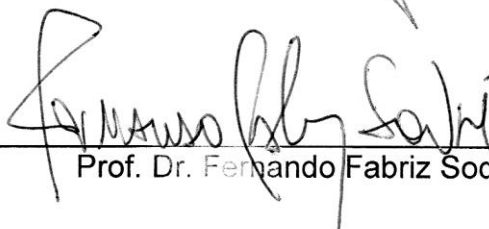
---

Profa. Dra. Roberta Signini (Orientadora/UEG)



---

Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos (UEG)



---

Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré (UnB)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a DEUS pela oportunidade destes dois anos de formação profissional, pela sabedoria, graça, saúde e ânimo nos momentos difíceis.

À minha orientadora: Roberta Signini, pela dedicação, carinho e compreensão.

À minha Co-orientadora: Cleide Sandra Tavares Araújo, pelo carinho, amizade e dedicação.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares pela dedicação e incentivo.

Ao meu esposo Lucas Aquino dos Santos, pelo o amor, carinho e compreensão nos momentos de ausências.

Aos meus pais: Cleida Clariano de Souza Sales e Divino Franscisco de Sales, pelo amor, carinho, orações intercessoras e por apostar mais uma vez em meu sucesso.

À minha irmã Danielly Souza Sales pelo carinho.

Ao meu Cunhado Ezequias dos Santos Nascimento pelo carinho e ajuda nos desenhos.

Às minhas grandes amigas: Kariely Andrade da Silva e Adriana Fernandes dos Santos, pelas palavras de consolo e incentivo.

Aos meus colegas de Turma: Raíssa Kely, Fernando, Eudes, Dautron, pelo carinho, atenção e pelas palavras de incentivo.

Aos meus colegas de Laboratório: Kelvin Picro, Túlio, Danilo, Aline, Cleiber, pelo carinho e por toda a ajuda recebida.

Aos técnicos dos laboratórios, por toda atenção e carinho.

A todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta, meu muito obrigada!

## RESUMO

Os metais tóxicos, geralmente são removidos dos efluentes por processos químicos ou físicos, que na sua maioria apresentam desvantagens pela geração de resíduos tóxicos, altos custos operacionais, utilização de reagentes de alto valor agregado. Atualmente metodologias alternativas envolvendo o uso de adsorventes naturais têm sido avaliadas, apresentando resultados promissores, por exemplo o uso do Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stagnocarpa*), *in natura* (JIN) e Jatobá quimicamente tratado (JQT). O fruto do Jatobá-do-cerrado foi coletado na cidade de Anápolis. Após a coleta, as cascas foram separadas da polpa, secas e moídas. O preparo do jatobá quimicamente tratado deu-se mediante a adição de  $\text{HNO}_3$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH}$   $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente os adsorventes foram caracterizados quanto a sua composição química e estrutural por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, análises termogravimétricas, análises de Raios-X e ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) (2 – 12). Em seguida estudou-se o efeito do pH (2 – 9), massa do adsorvente (10 – 250mg). As isotermas de adsorção foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubini-Radushevich e não linearizadas aos modelos de Langmüir e Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados nas temperaturas 303, 313, 323 K. Por fim, realizou-se a comparação em amostra real. Os valores de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foram 5,4 e 6,4 para o JIN e JQT, respectivamente. As condições ótimas de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) foram: pH 5,5 e 6,0; massa de adsorvente de 25, 150 e 250 mg. Os dados experimentais ajustaram aos modelos de Langmüir e Freundlich sugerindo a ocorrência de adsorção tanto em monocamadas como multicamadas. No estudo da temperatura o processo de adsorção apresentou-se espontâneo somente aos íons cobre(II), e níquel(II) com JQT. Os valores da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) sugeriram fisissorção. O estudo da seletividade mostrou que tanto em pH 5,5 e 6,0, os adsorventes são mais seletivos aos íons cobre(II). O método de adsorção aplicado na amostra real mostrou-se eficiente. Em todos os estudos realizados a adsorção utilizado JQT apresentou-se melhor, indicando que o material modificado possui uma maior capacidade de remoção e pode ser utilizado na remoção de cobre(II) e níquel(II), considerando a sua facilidade de uso e viabilidade ambiental.

Palavras-chaves: Jatobá-do-cerrado ,cobre, níquel, adsorção.

## ABSTRACT

Toxic metals are usually removed from the effluent by chemical or physical processes, most of which are disadvantaged by the generation of toxic waste, high operating costs, and use of high added value reagents. Currently alternative methodologies involving the use of natural adsorbents have been evaluated, with promising results, for example the use of Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stagnocarpa*), in natura (JIN) and Jatobá chemically treated (JQT). The fruit of the Jatobá-do-cerrado was collected in the city of Anápolis. After collection, the peels were separated from the pulp, dried and ground. The chemically treated jatoba was prepared by the addition of  $0.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  and  $0.75 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ . Subsequently the adsorbents were characterized in terms of their chemical and structural composition by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, X-ray analysis and Zero Load Point (pH<sub>pzc</sub>) (2 – 12). Then the effect of pH (2 – 9), mass of the adsorbent (10 – 250mg) was studied. The adsorption isotherms were linearized according to the mathematical models of Langmüir, Freundlich, Temkin and Dubini-Radushevich and non-linearized to Langmüir and Freundlich models. The thermodynamic parameters were determined at temperatures 303, 313, 323 K. Finally, the comparison was performed on a real sample. The pH<sub>pzc</sub> values were 5.4 and 6.4 for JIN and JQT, respectively. The optimum adsorption conditions of copper (II) and nickel (II) ions were: pH 5.5 and 6.0; adsorbent mass of 25, 150 and 250 mg. The experimental data adjusted to the Langmüir and Freundlich models suggesting the occurrence of adsorption in both monolayers and multilayers. In the temperature study the adsorption process was spontaneous only to the copper (II) and nickel (II) ions with JTT. The Gibbs energy values ( $\Delta G^\circ$ ) suggested fisition. The selectivity study showed that both at pH 5.5 and 6.0, adsorbents are more selective to copper (II) ions. The adsorption method applied in the real sample was efficient. In all studies, the adsorption used was better, indicating that the modified material has a higher removal capacity and can be used in the removal of copper (II) and nickel (II), considering its ease of use and viability environmental.

Keywords: Jatobá-do-cerrado, copper, nickel, adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Modelo ilustrativo do fenômeno de adsorção e dessorção. ....	21
Figura 1. 2 – Estrutura da celulose, hemicelulose e lignina. ....	24
Figura 1. 3 - Fruto, Polpa e Árvore do Jatobá-do-Cerrado ( <i>Hymenaea stignocarpa</i> ). .....	25
Figura 4. 1 - Espectros de infravermelho das amostras de JIN e JQT .....	44
Figura 4. 2 - Espectros de infravermelho: (a) JIN e JIN complexado com cobre(II); (b) JQT e JQT complexado com cobre(II); (c) JIN e JIN complexado com níquel(II); (d) JQT e JQT complexado com níquel(II).....	46
Figura 4. 3 - Curvas Termogravimétricas do JIN e JQT .....	47
Figura 4. 4 - Curvas de DTG: (a) JIN; (b) JQT .....	48
Figura 4. 5 - Curvas Termogravimétricas: (a) JIN e JIN complexada com cobre(II); (b) JQT e JQT complexada com cobre(II); (c) JIN e JIN complexada com níquel(II); (d) JQT e JQT complexada com níquel(II).....	49
Figura 4. 6 - Curvas de DTG: (a) JIN e JIN complexada com cobre(II); (b) JQT e JQT complexada com cobre(II); (c) JIN e JIN complexada com níquel(II); (d) JQT e JQT complexada com níquel(II). ....	50
Figura 4. 7 - Difrátogramas de raios-x das amostras de JIN e JQT .....	52
Figura 4. 8 - Microscopia das amostras: (a) JIN; (b) JQT.....	53
Figura 4. 9 - Ponto de carga zero do JIN e JQT .....	54
Figura 4. 10 - Diagrama de logC-pH para o cobre(a) e níquel(b), em $C = 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> . ....	56
Figura 4. 11 - Efeito do pH na adsorção de: (a) Cobre(II) em JIN; (b) Cobre(II) em JQT. ....	58

Figura 4. 12 - Efeito do pH de adsorção de: (a) Níquel(II) em JIN; Níquel(II) em JQT. .....	58
Figura 4. 13 - Efeito da massa na adsorção de: (a) Cobre(II) em JIN; (b) Cobre(II) em JQT. ....	61
Figura 4. 14 - Efeito da massa na adsorção de: (a) Níquel(II) em JIN; (b) Níquel(II) em JQT.....	62



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – pH <sub>pcz</sub> de diferentes lignocelulósicos encontrado na literatura.....	55
Quadro 2 – pH ótimo encontrado na literatura na adsorção de íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais. ....	60
Quadro 3 – Quantidade de massa ótima encontrado na literatura na adsorção de íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais. ....	64
Quadro 4 - Valores da capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) para os íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais obtidos por diversos pesquisadores. ....	69
Quadro 5 – Valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais obtidos na literatura. ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 - Valores dos principais estiramentos dos espectros de JIN e JQT complexado com íons metálicos. ....	45
Tabela 4. 2 - Valores da Temperatura de Máxima Degradação (T <sub>máx</sub> ), Porcentagem de Teor de Água, Perda de Massa da Amostra e Massa Residual das Amostras de JIN, JQT, JIN complexado com cobre(II), JIN complexado com íons níquel(II), JQT complexado com Cobre(II) e JQT. ....	51
Tabela 4. 3 - Porcentagem de remoção do cobre(II) e Níquel(II) em JIN e JQT. ....	59
Tabela 4. 4 - Estudo da variação da massa do processo de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT. ....	62
Tabela 4. 5 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich(D-R) para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT à 25°C. ....	66
Tabela 4. 6 - Parâmetros obtidos das isotermas não linearizadas de Langmüir e Freundlich para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT à 25°C. ....	71
Tabela 4. 7 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Langmüir e Freundlich para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT em diferentes temperaturas. ....	73
Tabela 4. 8 - Parâmetros obtidos das isotermas não linearizadas de Langmüir, Freundlich para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT em diferentes temperaturas. ....	75
Tabela 4. 9 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas e não linearizadas de Langmüir, Freundlich para o processo de adsorção binária em JIN e JQT. ....	76
Tabela 4. 10 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Langmüir, Freundlich para o processo de adsorção não binária e binária em JIN e JQT. ....	77
Tabela 4. 11 - Efeito da temperatura na remoção dos íons metálicos em JIN e JQT. ....	78

Tabela 4. 12 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT. ....	79
Tabela 4. 13 - Valores dos coeficientes de partição ( $K_d$ ) e do coeficiente de seletividade ( $\alpha$ ) do processo de adsorção dos íons metálicos em sistema binário. ..	84
Tabela 4. 14 - Valores de % de remoção do efluente bruto de tratado utilizando JIN e JQT. ....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

JIN – Jatobá-do-cerrado *in natura*

JQT – Jatobá-do-cerrado quimicamente tratado

rpm – rotação por minuto

## LISTA DE SÍMBOLOS

$b$  - calor de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ )

$B_T$  - constante adimensional de Temkin

$C_0$  - concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{eq}$  - concentração após o contato com o adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$E$  - energia de adsorção

$K_F$  - constante de Freundlich ( $\text{L g}^{-1}$ )

$K_L$  - constante de Langmüir ( $\text{L g}^{-1}$ )

$K_T$  - constante de Temkin ( $\text{L g}^{-1}$ )

$m$  - massa do adsorvente (g)

$n$  - medida do desvio da linearidade da adsorção

$q_e$  - concentração do metal adsorvido pelo adsorvente em  $\text{mg g}^{-1}$

$q_{m\acute{a}x}$  - capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$R$  - constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$ )

$R^2$  - coeficiente de correlação

$T$  - temperatura (Kelvin)

$t$  - tempo de contato (minuto)

$V$  - volume da solução (L)

$\beta$  - constante relacionada a energia por mol do adsorvato ( $\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$ )

$\Delta G^0$  - energia de Gibbs

$\Delta H^\circ$  - variação de entalpia

$\Delta S^\circ$  - variação de entropia

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	17
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
1.1 CONTAMINAÇÃO POR METAIS .....	19
1.2 ADSORÇÃO .....	20
1.2.1 Adsorventes .....	22
1.2.2 Jatobá-do-cerrado ( <i>Hymenaea stagnocarpa</i> ) .....	24
1.3 APLICAÇÃO DE ADSORVENTES NATURAIS NA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.....	26
1.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	29
1.4.1 Modelo de Langmüir.....	30
1.4.2 Modelo de Freundlich .....	31
1.4.3 Modelo de Temkin .....	31
1.4.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) .....	32
2 OBJETIVOS .....	34
2.1 OBJETIVO GERAL .....	34
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	34
3 METODOLOGIA.....	36
3.1 PREPARO DO MATERIAL.....	36
3.1.1 Preparo do Jatobá-do-cerrado quimicamente tratado .....	37
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	37
3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	38
3.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	38
3.2.4 Análise de Raios - X.....	38
3.2.5 Ponto de Carga Zero - PCZ.....	38
3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	39
3.3.1 Estudo do efeito do pH nos adsorventes.....	39
3.3.1.1 Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT .....	39
3.3.2 Estudo do efeito da massa na adsorção dos íons metálicos nos adsorventes.....	40
3.3.3 Estudo de Equilíbrio de Adsorção: Isotermas de Adsorção.....	40
3.3.3.1 Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas .....	41

3.3.3.2 Isotermas de adsorção em sistemas competitivos .....	41
3.3.4 Efeito da Temperatura no Processo de Adsorção: Parâmetros Termodinâmicos .....	41
3.3.5 Seletividade .....	42
3.3.6 Adsorção em amostra real .....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO JIN E JQT .....	44
4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	44
4.1.2 Análise Termogravimétrica.....	47
4.1.3 Análise de Raios-X.....	51
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
4.1.5 Obtenção do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) do JIN e JQT .....	53
4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	56
4.2.1 Estudo do pH no processo de adsorção.....	56
4.2.1.1 Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos de cobre(II) e níquel(II) .....	56
4.2.2 Estudo da massa no processo de adsorção.....	61
4.2.3 Equilíbrio de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT: isotermas de adsorção.....	65
4.2.3.1 Isotermas variando a temperatura.....	72
4.2.3.2 Isotermas binárias .....	76
4.2.4 Efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons de cobre(II) e níquel(II) em Jatobá-do-cerrado in natura (JIN) e quimicamente tratado (JQT): Parâmetros termodinâmicos.....	78
4.2.5 Seletividade do Processo de Adsorção .....	83
4.2.6 Adsorção de cobre(II) e níquel(II) em efluente industrial .....	84
CONCLUSÃO.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88
APÊNDICES.....	96



## INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais e conseqüentemente os efluentes residuais gerados por seus processos, têm levado a sérios problemas ambientais. Ao serem liberados no meio ambiente sem um prévio tratamento adequado podem ocasionar sérios impactos ambientais. Isso gera preocupação ao se considerar a quantidade dos íons metálicos presentes especialmente em mares, lagos, córregos e rios, principalmente em relação à sua toxicidade mesmo em baixas concentrações (KHAN; BADSHAH; AIROLDI, 2011; TIRTOM et al., 2012).

Os íons metálicos, potencialmente tóxicos, na maioria das vezes são encontrados em efluentes industriais que se originam a partir da mineração, refino do petróleo, fabricação de dispositivos eletrônicos, corantes e tintas, fabricação de baterias, pesticidas, impressão e indústrias fotográficas, papel e celulose (LAUS; DE FÁVERE, 2011). Entre os íons metálicos contidos em efluentes industriais, estão o cobre e o níquel, considerados potencialmente tóxicos quando em altas concentrações. Esses íons metálicos apresentam ampla aplicação industrial, tais como: na fabricação de ligas metálicas, catalisadores em reações químicas, fertilizantes, pigmentos, pesticidas, estabilizadores para PVC, e outros (HARMITA; KARTHIKEYAN; PAN, 2009), entretanto possui a capacidade de bioacumulação nos organismos vivos, em altas concentrações (ELLINGSEN; MØLLER; AASETH, 2015; GHAEI et al., 2012; FU; WANG, 2011).

Os íons metálicos não são degradados no meio ambiente, portanto têm sido investigados métodos de remoção destes em águas residuais (GUPTA; KUSHWAHA; CHATTOPADHYAYA, 2011). São utilizados para tratar efluentes, processos físico-químicos, tais como: flotação, troca iônica, precipitação química, filtração por membrana, adsorção e osmose reversa. Alguns destes métodos, porém, resulta em custos operacionais elevados, como, por exemplo, o de filtração por membranas e troca iônica (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014). Neste contexto, atualmente ocorre aplicação da adsorção utilizando adsorventes naturais na remoção de efluentes industriais, apresentado resultados relevantes, se mostrando como uma alternativa promissora na remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos.

Os adsorventes naturais são materiais que não foram produzidos sinteticamente e apresentam propriedades adsorptivas como a presença de grupos carbonílicos, carboxílicos, amina e hidroxílicos em sua estrutura. A literatura reporta a eficiência destes adsorventes na remediação de íons metálicos em soluções aquosas, com o bagaço da cana, a serragem de madeira, a casca de arroz, a casca de pequi, materiais celulósicos modificados e outros (SOUSA NETO et al., 2011; RAHATE et al., 2013; NASHINE; TEMBHURKAR, 2016).

Diante do exposto, e tendo em vista os problemas ambientais enfrentados com a presença de íons metálicos, o presente trabalho avaliou as potencialidades das cascas trituradas do Jatobá-do-cerrado *in natura* (JIN) e Jatobá quimicamente tratado (JQT) na adsorção dos íons níquel(II) e cobre(II) em solução aquosa.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO

## 1.1 CONTAMINAÇÃO POR METAIS

Os efluentes industriais possuem alto teor de diversos íons metálicos, derivam-se de fontes geradas pela mineração, galvanoplastia, fabricação de tintas, curtumes, indústrias têxteis, refino do petróleo, pesticidas, indústrias de vidro e outros (LIU; SUN; LI, 2010; ZHONG et al., 2012).

Os íons metálicos tais como cobre(II), níquel(II), chumbo(II), cádmio(II), zinco(II), mercúrio(II) e outros, são os metais frequentemente mais encontrados em efluentes industriais, em concentrações consideravelmente altas ou às vezes superiores às previstas pela legislação (BARAKAT, 2011; GORGIEVSKI et al., 2013).

A resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011, dispõe em seu artigo 16° que os efluentes de qualquer espécie poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor, desde que obedeçam as condições e padrões previstos nesta resolução. A Tabela 1.1 apresenta alguns padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011).

Tabela 1.1 - Padrões de lançamento de efluente de acordo com a RESOLUÇÃO nº430, de 13/05/2011

<b>Parâmetros inorgânicos</b>	<b>Valores máximos</b>
Cobre dissolvido	1,0 mg L <sup>-1</sup> Cu
Níquel total	2,0mg L <sup>-1</sup> Ni
Chumbo total	0,5mg L <sup>-1</sup> Pb
Cádmio total	0,2mg L <sup>-1</sup> Cd
Zinco total	5,0 mg L <sup>-1</sup> Zn
Mercúrio total	0,01 mg L <sup>-1</sup> Hg

Fonte: RESOLUÇÃO CONAMA n° 430 de 13/05/2011.

O Cobre e o Níquel são considerados metais tóxicos. Largamente utilizado nas mineradoras, refinarias, na fabricação de chapas e processamento de metais, papel e celulose, micronutrientes na agricultura, fios condutores de eletricidade, e outros. A toxicidade destes metais, causa sérios riscos para a saúde humana, degrada a fisiologia natural do solo e afeta o ambiente aquático, comprometendo o

meio biota (SALNIKOW; ZHITKOVICH, 2008; CHOWDHURY; BHOWAL; DATTA, 2012)

Métodos avançados e convencionais, tais como: troca iônica, oxidação-redução, precipitação química, filtração por membrana, floculação, osmose reversa e adsorção, são aplicados na remoção de metais tóxicos em águas (MISHRA; BALOMAJUMDER; AGARWAL, 2012).

Atualmente, têm-se investigado novas tecnologias alternativas para remediação de metais, que apresentam baixo custo operacional e alta eficiência. Neste contexto, a adsorção têm apresentado algumas vantagens em relação aos demais métodos, devido à flexibilidade na operação, utilização de materiais de baixo custo e por ser uma técnica eficaz na remoção de metais (JIMÉNEZ-CEDILLO et al., 2013).

## 1.2 ADSORÇÃO

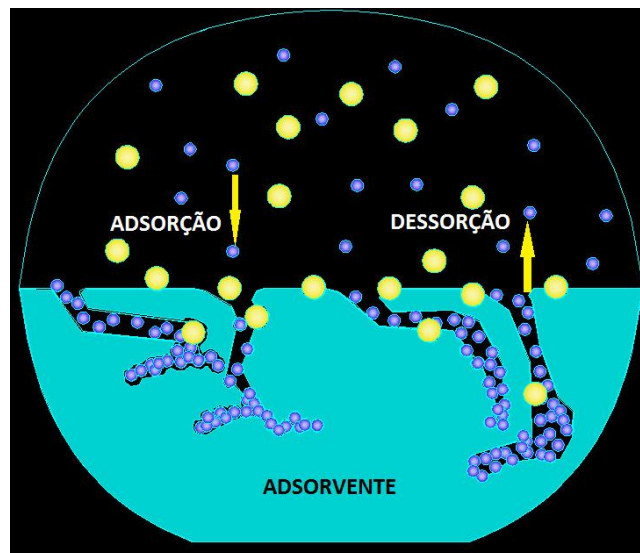
Processos envolvendo adsorção já são conhecidos desde os tempos antigos, porém, seus primeiros experimentos quantitativos foram realizados em 1773 por Scheele e em 1777 por Fontana, nas quais observaram que o carvão recém-calcinado e a argila eram capazes de reter grandes volumes de gases (DABROWSKI, 2001).

A adsorção é um processo no qual envolve a transferência de massa, na qual o adsorvato na fase líquida ou gasosa, é transferido e acumulado para a superfície do adsorvente e permanece ligado por interações físicas ou químicas (KURNIAWAN; BABEL, 2003; COMAN; ROBOTIN; ILEA, 2013). Através das interações físicas, as moléculas adsorvidas são atraídas para a superfície do adsorvente por forças de *Van der Waals*, que são de longo alcance, mais fracas. Por outro lado, as interações químicas que são mais fortes, as moléculas do adsorvato são transferidas para a superfície do adsorvente por ligações covalentes, é uma reação química que resulta na formação de um complexo superficial (ATKINS, 2008; HASSAN; MOHAMAD, 2012).

O fenômeno de adsorção envolve o acúmulo do adsorvato sobre a superfície do adsorvente este processo ocorre em três etapas consecutivas. Na primeira, há uma transferência dos íons presente na solução (adsorvato) para a superfície do

adsorvente. Na segunda, ocorre uma difusão através de fluidos, na qual o adsorvente passa pela película líquida ligada à superfície sólida e o adsorvato difunde lentamente nos poros, ficando totalmente adsorvido (GREGG; SING, 1962). Na última etapa podem ocorrer interações químicas, em que as espécies em solução vão interagir fortemente com o adsorvente por ligações covalentes ou interações físicas, na qual as moléculas do adsorvato estarão ligadas a superfície do adsorvente por forças de *Van der Waals*, sendo a dessorção o resultado final neste processo (SEN; BHATTACHARYYA, 2011). Na Figura 1.1 é representado um modelo ilustrativo sobre o fenômeno de adsorção e dessorção.

Figura 1. 1 - Modelo ilustrativo do fenômeno de adsorção e dessorção.



Fonte: Própria.

A adsorção depende de uma série de propriedades, tais como: a natureza do adsorvente, do adsorvato e o solvente (ANIA; PARRA; PIS, 2002). O adsorvente deve possuir características que incluem alta área superficial específica, tamanho dos poros, pH, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Estas características podem interferir o processo de adsorção dependendo das características químicas das espécies em solução (DELLE, 2001). Enquanto, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade. Assim, as condições de adsorção abrangem a temperatura, polaridade do solvente e a presença de íon comum (SALAME; BANDOSZ, 2003).

A adsorção tem sido uma técnica bastante aplicada na remoção de efluentes industriais principalmente no que tange a presença de íons metálicos em soluções aquosas de baixas concentrações (LOW et al., 2011; ZAHRA, 2012).

Há diversos adsorventes naturais, sintéticos e modificados que estão sendo aplicados na remoção de íons metálicos, como os lignocelulósicos, biopolímeros, as zeólitas, carvão ativado, alumina ativada, nanopartículas e outros (ABAS et al., 2013).

O uso dos adsorventes naturais na remoção de íons metálicos em soluções aquosas tem-se tornando cada vez mais importante, por ser uma tecnologia limpa, materiais de fácil acesso, sendo a maioria vinda de resíduos agroindustriais, além disso, comprimindo o papel a legislação atual de método sustentável (COELHO et al., 2007).

Um exemplo de adsorventes naturais são os lignocelulósicos. Consistem de subprodutos agrícolas ou industriais, como a serragem, espiga ou folhas de milho, cascas de arroz, laranja, coco, algodão, amendoim, cacau e outros. São materiais naturais de fácil acesso, disponíveis em grandes quantidades e é utilizado na adsorção de metais potencialmente tóxicos, por serem constituídos principalmente de lignina, celulose que possuem grupos funcionais capazes de se ligarem aos metais e formarem complexos em solução (DEMIRBAS, 2008; ABAS et al., 2013).

### **1.2.1 Adsorventes**

Todo material que não seja produzido sinteticamente e que possui características adsorptivas de espécies químicas de origem orgânica ou inorgânica pode ser chamado de adsorvente natural (MADRID; CÁMARA, 1997).

Os adsorventes são materiais porosos que possuem área superficial elevada para uma dada massa. Devem apresentar diversas características favoráveis quanto à eficiência no processo de adsorção, baixo custo, alta capacidade de adsorção, fácil obtenção, entre outros (GREGG; SING, 1982).

Os adsorventes naturais são considerados materiais de baixo valor agregado, disponíveis em abundância, pois na sua maioria advém de resíduos industriais ou agrícolas. Além disso, são materiais que se enquadram no conceito de “Química Limpa”, por apresentarem uma natureza renovável e por serem regenerados no final

do processo (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; OSMAN; BADWY; AHMAD, 2010). Os materiais naturais são divididos entre os seguintes grupos: biossorventes, adsorventes minerais, adsorventes lignocelulósicos e húmicos.

Os biossorventes aplicados nos estudos de biorremediação são as algas, leveduras, fungos, cianobactérias, bactérias, células eritrocitárias e outros. É o grupo de adsorventes naturais com grande importância, por possuírem uma parede celular constituída de grupos aminos, hidroxilos, carbóxilos, fosfatos e sulfídricos, o que leva a uma maior capacidade absorviva quando comparada a outros materiais (ŻYLKIEWICZ, 2001).

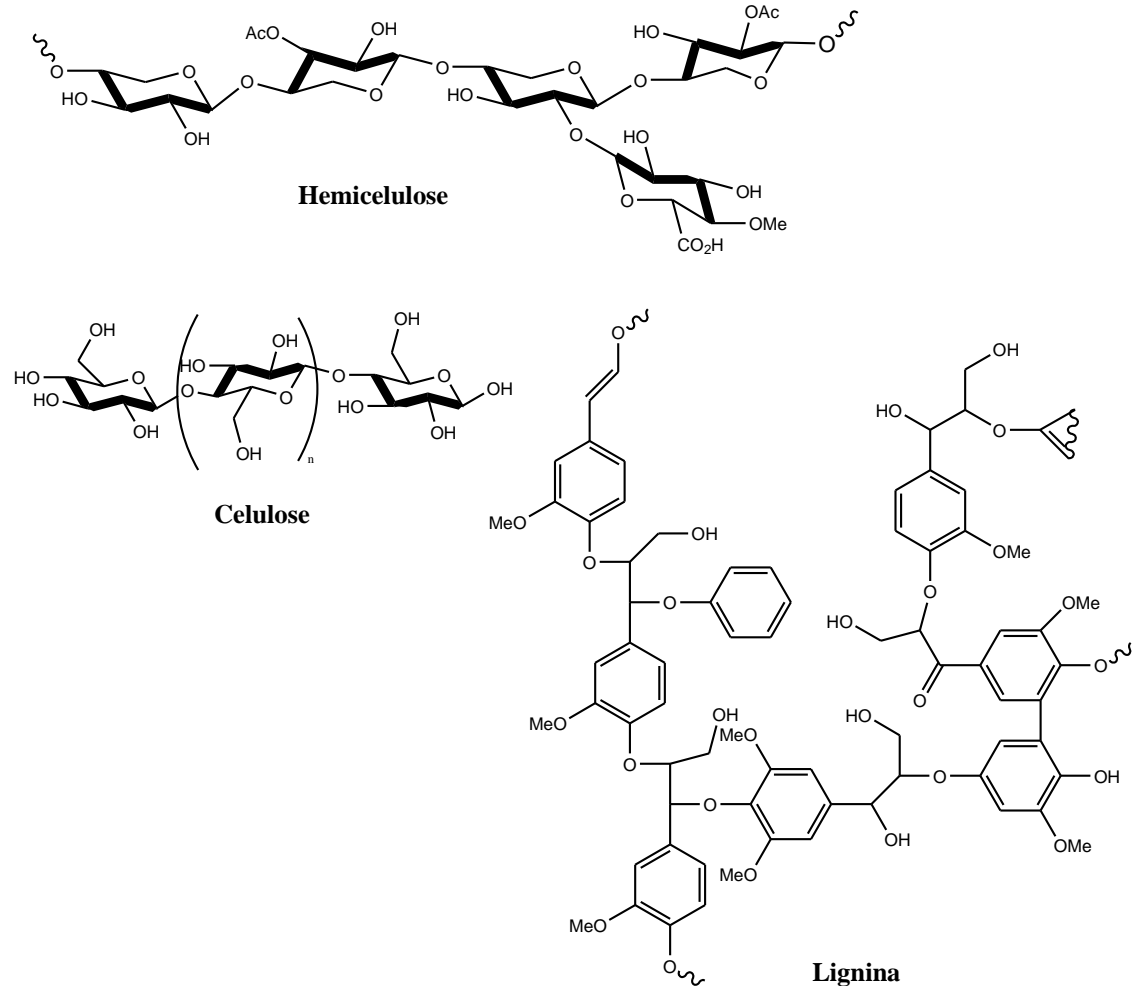
Os adsorventes minerais que têm sido aplicados na remediação de efluentes, compreendem a sílica gel, zeólitas, carvão ativado, alumina ativada, lama vermelha e outros. Este grupo de adsorventes tem chamado à atenção dos pesquisadores devido a sua disponibilidade, possuírem área superficial elevada, e por serem seletivos. No entanto, as sílicas géis possuem uma área superficial que varia da faixa de  $100 \geq 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , existem no mercado um total de 40 zeólitas naturais e cerca de 100 sintéticas, as aluminas ativadas possuem uma área superficial de 200 a  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o carvão ativado, por ser uma adsorvente natural utilizado desde os primeiros estudos sobre adsorção, e atualmente é um dos mais aplicados, porém a sua inviabilidade está no seu alto valor agregado (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

Os adsorventes lignocelulósicos consistem de subprodutos agroindustriais ou industriais, tais como a serragem, espiga ou folhas de milho, cascas de arroz, laranja, coco, algodão, amendoim, cacau e outros. São adsorventes naturais de fácil acesso, disponível em grandes quantidades e são utilizados na adsorção de metais por serem constituídos principalmente de lignina, celulose, que possuem grupos funcionais capazes de se ligarem aos metais, e formarem complexos em solução (DEMIRBAS, 2008; ABAS et al., 2013).

Outro exemplo de adsorventes naturais são os adsorventes húmicos, principalmente os vermicompostos, mesmo apresentando alta capacidade de adsorção, entretanto, existem poucos estudos reportados na literatura quanto aplicação destes materiais na adsorção de metais, comparado com os lignocelulósicos. Estes adsorventes são produzidos pela degradação biológica da

matéria orgânica dos subprodutos agroindustriais e urbanos (HE et al., 2017). Na Figura 1.2 são mostradas as estruturas de celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 1. 2 – Estrutura da celulose, hemicelulose e lignina.



Adaptado: (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009).

### 1.2.2 Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stignocarpa*)

O Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stignocarpa*) é fruto pertencente à família Leguminosae, espécie característica do bioma cerrado (DEFAVARI et al, 2009). As árvores maiores podem atingir tamanhos de aproximadamente 20 m de altura na idade adulta, tronco tortuoso, o seu fruto é um legume seco, alongado, com base arredondada, com tamanho de 8,7 cm a 20 cm de comprimento, 2,1 cm a 6,5 cm de largura e 2,0 cm a 4,3 cm de largura, contendo de uma a seis sementes em cada fruto, a cor apresenta variação de marrom-claro ao marrom-escuro (CARVALHO,



2007). Na Figura 1.3 estão representados a árvore, o fruto e a polpa do Jatobá-do-cerrado.

Figura 1. 3 - Fruto, Polpa e Árvore do Jatobá-do-Cerrado (*Hymenaea stagnocarpa*).



Fonte: Própria

É uma espécie indicada na recuperação de áreas degradadas, além disto, é utilizada na produção de vários produtos. Sua árvore é considerada ornamental, com madeira aplicada à construção civil e naval, da casca produz-se chá, utilizado para problemas renais, de fígado e infecções intestinais, também como cicatrizante e expectorante (COHEN, 2010). Sua polpa com aspecto farinácea, com alto teor de fibra dietética, é utilizada como ingrediente em alimentos como: mingaus, pães e bolos.

### 1.3 APLICAÇÃO DE ADSORVENTES NATURAIS NA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Lima et al (2014), estudaram a adsorção de diversos íons metálicos utilizando cascas trituradas de Jatobá (*Hymenaea stignocarpa*), *in natura*. Foram investigados efeitos do tempo de contato, pH, concentração, temperatura, quantidade e tamanho de partícula. Observaram após 48 horas de contato, porcentagens de remoção de 87% para o chumbo(II), 82% para cobre(II), 75% para ferro(II), 9,70% para níquel(II) e 9,67% para manganês(II) em cascas de Jatobá não tratadas. Com o Jatobá quimicamente tratado com ácido sulfúrico observaram remoção de 64,36% para chumbo(II), 53,18% para cobre(II), 43,60% para ferro(II), 12,43% para níquel(II) e 4,37% para manganês(II). Foi estudado o tempo de equilíbrio no intervalo de 1 a 48 horas. O estudo de pH para adsorção, que foram realizadas na faixa 1,0 – 6,0, observaram que, com o aumento do pH houve maior capacidade de remoção de 21,52 - 93,20 mg g<sup>-1</sup>, a maior capacidade de remoção para os íons cobre(II) foi em pH 5,0. Observaram para um tempo de contato de 3 horas, que a adsorção aumentava à medida que elevava a quantidade de massa do adsorvente, tendo uma adsorção máxima de 3,0 g de adsorbato para 12,0 mL de solução de íons cobre(II). Realizaram então, estudos com diferentes tamanhos de partículas do adsorvente e verificaram que a remoção não foi afetada pelo aumento do tamanho das partículas. A isoterma de adsorção que ajustou aos dados experimentais foi o de Langmüir. Os parâmetros termodinâmicos determinaram que o processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico.

Barros et al (2012), prepararam amostras das sementes do Jatobá (*Hymenaea courbaril*) e estudaram a aplicação deste material na remoção dos íons metálicos: manganês(II), ferro(II) e zinco(II). Para a inativação enzimática das sementes, adicionou-se água fervente por 20 minutos, em seguida retiraram-se as sementes, e submeteram-nas à extração com água (1:25) em liquidificador, com agitação constante durante 15 horas. Após, a solução foi centrifugada e em seguida precipitada com etanol (1:3 v/v), o precipitado foi ressolubilizado e reprecipitado, dialisado com água e liofilizado. A purificação do material foi realizada adicionando NaOH a 40 °C ao material purificado, a mistura foi homogeneizada e em seguida adicionada à epicloridrina. Após, a mistura permaneceu na estufa a 40 °C durante 24

h, em seguida a temperatura foi elevada a 70 °C. Em seguida o material foi lavado, peneirado, dando formação a um gel, que foi utilizado para testes de adsorção. Realizaram ensaios de adsorção dos íons metálicos com soluções em repouso e em agitação. Na concentração de 10 ppm, em agitação por cinco horas os resultados mostraram porcentagem de adsorção 59,0% para o manganês(II), 62,0% ferro(II) e 78,0% zinco(II). Com a solução em repouso por igual período, obtiveram valores de remoção de 53,0% para o manganês(II), 54,0% ferro(II) e 63,0% para o zinco(II). Os resultados obtidos mostraram que o material adsorvente possui eficiência na remoção de metais potencialmente tóxicos, principalmente quando submetidos à agitação, na qual a porcentagem de remoção foi maior.

Vilas Boas et al (2015), estudaram a remoção de cromo(III) e chumbo(II), utilizando macadâmia (*Macadamia integrifolia*), *in natura* (M-Nat) e quimicamente tratada (M-NaOH), com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Caracterizou o material por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e ponto de carga zero (pH<sub>pocz</sub>). Realizaram o estudo de pH, variando na faixa de 2 - 6 em uma concentração de 700 mg L<sup>-1</sup>, com volume de 50 mL, massa igual a 0,5 g e com tempo de equilíbrio de 24 h. Também estudaram os modelos cinéticos, as isotermas de adsorção e a dessorção dos metais. O estudo de pH, mostrou que o ponto ótimo de adsorção foi entre 4 e 5. O modelo de isoterma que relacionou os valores de adsorção foi o de Langmüir, com coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) de 0,97 e 0,84 para M-Nat e M-NaOH com chumbo(II) e de 0,86 e 0,90 para M-Nat e M-NaOH com cromo(III). A capacidade máxima de adsorção foi de 55,89 e 91,40 mg g<sup>-1</sup> com o chumbo(II) e de 59,17 e 81,63 mg g<sup>-1</sup> com o cromo(III). Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção foi espontâneo e os estudos de dessorção apresentaram valores de 87,55% e 94,76% para M-Nat e M-NaOH com o chumbo(II) e de 68,06% e 70,32% para M-Nat e M-NaOH com o cromo(III). Concluíram que o material possui potencialidade na remoção de metais em águas ou efluentes e que pode ser utilizado no estudo com outros metais.

Bhatti et al (2010), utilizou o bagaço da tangerina (*Citrus reticulata*) *in natura*, na adsorção de chumbo(II) e cobalto(II). Analisaram o efeito do pH, massa, porosidade, temperatura, tempo de contato, velocidade de agitação e concentração inicial. Estudaram os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção. Caracterizam o material por infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de

varredura e raios-X. Os estudos demonstraram que o pH favorável no processo de adsorção foi de 5,0 e 7,0 para o chumbo(II) e cobalto(II), respectivamente. Com a variação de massa na faixa de 0,05 a 0,40 g, a que melhor ajustou foi 0,1 e 0,05 g para o chumbo(II) e cobalto(II). Eles também variaram o tamanho da partícula de 0,350 a 1,00 mm, sendo que o tamanho do poro com maior remoção foi o de 0,5 mm. Investigaram a adsorção em cinco temperaturas diferentes (30 – 70 °C) e observou-se que a remoção dos íons chumbo(II) se manteve constante com o aumento da temperatura, ao contrário para os íons cobalto(II), a maior porcentagem de remoção foi em 60°C de 86,3 mg g<sup>-1</sup>. O tempo de equilíbrio fixado, foi de 240 minutos, em uma faixa estudada de 15 a 1440 minutos. Observaram que a rotação de 100 rpm foi o ponto ótimo de uma variação de 0 a 150 rpm. A concentração inicial com maior porcentagem de remoção foi de 800 mg L<sup>-1</sup> de uma variação de 25 a 800 mg L<sup>-1</sup>. O modelo cinético que melhor ajustou ao processo de adsorção foi o pseudo-segunda ordem. A isoterma de adsorção que ajustou aos dados foi a Freundlich com capacidade máxima de adsorção de 83,77 e 95,55 mg g<sup>-1</sup> para o chumbo(II) e cobalto(II).

Amorim et al (2016), realizou estudos de adsorção utilizando Pequi (*Caryocar brasiliense*) na remoção de íons de chumbo(II). Estudaram o efeito do pH em uma faixa de 2,0 – 9,0, massa de 25 – 250 mg, tempo de contato de 0 – 300 minutos e isotermas de adsorção. Caracterizaram o material por espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero (PCZ) e microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS). Os estudos realizados mostraram que o melhor pH no processo de adsorção foi 7,0, a massa 50 mg e o tempo de contato de 30 minutos. O ponto de carga zero (PCZ) do material foi em 2,3. O modelo cinético que correlacionou com os dados foi o pseudo-segunda ordem com um coeficiente de correlação de 0,99 e a isoterma de adsorção foi a de Langmüir com um q<sub>máx</sub> de 35,52 mg g<sup>-1</sup>.

Feng e Guo (2012) utilizou cascas de laranja modificadas com etanol, hidróxido de sódio e cloreto de cálcio, na adsorção de íons cobre(II), chumbo(II) e zinco(II). Avaliaram o efeito do pH (2 – 6) e tempo de contato (0 a 120 minutos). Mediante uma variação em diferentes concentrações determinaram a isoterma de adsorção. Caracterizou o adsorvente por microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise de raios-X, espectroscopia eletrônica de varredura e

espectrômetro de fluorescência de raios-X para quantificação de cálcio e cobre antes e depois da adsorção. Observaram que o melhor pH no processo de adsorção foi 5,0 para cobre(II), 5,5 para chumbo(II) e zinco(II). O adsorvente apresentou um tempo de equilíbrio em 10 minutos, porém foi escolhido um tempo de 2 horas para assegurar que todo o equilíbrio fosse alcançado. O modelo de isoterma que se ajustou aos dados foi o de Langmüir com valores de  $q_{\text{máx}}$  de 70,73, 209, 56,18  $\text{mg g}^{-1}$  para o cobre(II), chumbo(II) e zinco(II).

Nashine e Tembhurkar (2016) realizaram estudo de adsorção utilizando fibras de coco (*Cocos nucifera L.*) na adsorção de íons arsênio(II). Estudaram o efeito da quantidade de adsorvente (0 – 25  $\text{g L}^{-1}$ ), as isotermas de adsorção, os modelos cinéticos e os parâmetros termodinâmicos. Caracterizaram o adsorvente antes e depois da adsorção pela microscopia eletrônica de varredura. Observaram que a porcentagem de adsorção aumenta a partir de 10  $\text{g L}^{-1}$  de adsorvente e depois se torna constante. O modelo de isoterma que se ajustou aos dados foi o de Freundlich com coeficiente de correlação de 0,923. O estudo cinético mostrou que o equilíbrio foi alcançado após 8h e os dados se ajustaram com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os estudos termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico.

## 1.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção, permitem determinar a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter em sua superfície, e a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, elas descrevem a relação da quantidade que é adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio a uma temperatura constante (VÉGLIO et al., 2003; VOLESKY, 2003).

A análise das isotermas de adsorção, consiste na determinação da concentração inicial (antes do contato do adsorvente) e da concentração final (no tempo de equilíbrio, após o contato) das soluções de trabalho. A partir desta análise é possível determinar o valor de  $q_e$  (concentração de metal adsorvido no sólido em  $\text{mg g}^{-1}$ ) a qual é dado pela equação 1.1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

Sendo  $C_0$  a concentração inicial ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_{eq}$  a concentração após o contato ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

Os modelos matemáticos mais utilizados na fase líquida, em monocamadas de Langmüir e multicamadas de Freundlich, porém também são utilizados as isotermas de Temkin e a de Dubinin-Radushkevich (D-R).

### 1.4.1 Modelo de Langmüir

A isoterma de Langmüir pode ser representada pela equação:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad (1.2)$$

Sendo  $q_e$  a concentração do metal adsorvido pelo adsorvente em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_{\text{eq}}$  concentração final do metal em solução,  $q_{\text{máx}}$  capacidade máxima de adsorção em  $\text{mg g}^{-1}$  e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmüir.

Sua equação pode ser linearizada, obtendo a seguinte fórmula geral:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} K_L} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{máx}}} \quad (1.3)$$

Mediante a equação da reta obtida pela o gráfico de  $C_{\text{eq}}/C_{\text{eq}}/q_e$  em função de  $C_{\text{eq}}/q_e$  é possível determinar os valores de  $q_{\text{máx}}$  e o  $K_L$ .

O parâmetro  $R_L$ , é uma constante adimensional, denominado de parâmetro de equilíbrio que define qual o grau de adsorção, é uma das características essenciais da isoterma de Langmüir, que é definido pela seguinte equação.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.4)$$

Sendo  $C_0$ , a concentração inicial de adsorvato em solução. Para valores de  $R_L$ , maiores que 1, indica que o processo isotérmico foi desfavorável,  $R_L$  igual a 1,

isoterma linear,  $R_L$  maior que zero e menor que 1, indica que o processo foi favorável, e  $R_L$  igual a zero, o processo é irreversível (ONG et al., 2009).

### 1.4.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, foi proposta em 1906, baseia-se na adsorção em multicamadas na superfície do adsorvente (SAHA; ORVIG, 2010; CHABOT et al., 2015). A isoterma de adsorção de Freundlich é representada pela equação:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (1.5)$$

Sendo  $K_F$  a constante de Freundlich,  $q_e$ , quantidade de íons metálicos adsorvidos no estado de equilíbrio, e  $C_{eq}$ , a concentração final da solução.  $1/n$ , é um parâmetro empírico, que mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície, que varia de 0 a 1, quanto mais próximo de 0 for, maior é a heterogeneidade da superfície sólida (GUPTA; ALI; SAINI, 2007).  $n$ , é um parâmetro de Freundlich, que indica o grau de não linearidade entre a concentração inicial, com a do equilíbrio, e a capacidade máxima de adsorção, sendo que para valor igual a um, o processo de adsorção é linear, em valores menores que um, o processo de adsorção é químico e favorável para todo o intervalo de concentração estudada, porém, para valores maiores que um, o processo é físico e favorável para uma faixa de concentração elevada, mas, desfavorável para concentrações mais baixas (AL-DEGS et al., 2006; CRINI et al., 2007).

Linearizando a equação 1.5 obtém-se a seguinte equação:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (1.6)$$

Os valores de  $K_F$ ,  $n$  e  $1/n$  podem ser obtidos mediante a inclinação da reta construída pelo o gráfico de  $\log q_e$  em função de  $\log C_{eq}$ .

### 1.4.3 Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin, foi proposta em 1940, em seus experimentos avaliava as interações indiretas entre adsorvato e adsorbato, concluindo que a diminuição de calor de adsorção é linear em todas as moléculas da superfície do adsorvente

(MCKAY et al., 2002; ALLEN et al., 2003). A isoterma de Temkin é representada da seguinte forma:

$$q_e = B_T \ln K_T C_{eq} \quad (1.7)$$

Sendo

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (1.8)$$

Em que,  $B_T$  é a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de adsorção com o número total de sítios,  $b$ , é o calor de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ ) e  $K_T$ , é a constante de Temkin ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (Kelvin) e  $R$  é constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Linearizando a equação 1.7 obtém-se:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_{eq} \quad (1.9)$$

Mediante a construção do gráfico de  $q_e$  em função de  $\ln C_{eq}$  é possível determinar os valores de  $K_T$ ,  $B_T$  e  $b$ .

#### 1.4.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

A isoterma de Dubinin-Radushkevich foi proposta em 1955, e é usada para distinguir a natureza da adsorção em física ou química (DUBININ; ZAVERINA, 1955). A isoterma de Dubinin-Radushkevich é representada pela seguinte equação:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.10)$$

$$\varepsilon = RT \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.11)$$

Sendo  $q_m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante relacionada e energia média de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{ KJ}^2$ ),  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura em (Kelvin). Mediante a construção do gráfico de  $\ln q_e$  em função de  $\varepsilon^2$  é possível determinar os valores de  $q_m$ ,  $\beta$ .

A partir do valor de  $\beta$ , a energia média de adsorção é possível ser calculada mediante a equação:



$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (1.12)$$

Mediante o valor de E, é possível determinar o tipo de adsorção. Para valores de E entre 8 e 16 KJ mol<sup>-1</sup> o processo é de natureza química ou de troca iônica, enquanto para valores de E menor que 8 KJ mol<sup>-1</sup> o processo é de natureza física (SINGH; SHUKLA, 2017).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e avaliar as potencialidades das cascas trituradas do Jatobá-do-cerrado *in natura* (JIN) e Jatobá quimicamente tratado (JQT) na adsorção de íons Níquel(II) e Cobre(II) em águas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o Jatobá-do-cerrado *in natura* (JIN) mediante a coleta do fruto seco, em seguida a separação da casca com a polpa, trituração e peneiração.

- Preparar o Jatobá-do-cerrado quimicamente tratado, mediante adição de  $\text{HNO}_3$  0,3 mol  $\text{L}^{-1}$ , água destilada e NaOH 0,75 mol  $\text{L}^{-1}$ .

- Caracterizar os dois materiais pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR), ponto de Carga Zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e análise de Raios-X;

- Avaliar a variação do pH, massa do adsorvente e concentração do íon metálico, no processo de adsorção para ambos materiais e metais, utilizando o método univariado.

- Realizar o estudo de equilíbrio de adsorção e construir isotermas de adsorção (Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubini-Radushevich).

- Estudar o equilíbrio de adsorção em sistemas competitivos e construir isotermas de adsorção (Langmüir e Freundlich) para ambos materiais e metais.

- Verificar o equilíbrio de adsorção variando a temperatura e construir isotermas de adsorção (Langmüir e Freundlich) para ambos materiais e metais.

- Observar o efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons metálicos com os adsorventes e achar os parâmetros termodinâmicos.

- Avaliar a seletividade no processo de adsorção dos íons metálicos e determinar os coeficientes de partição e de seletividade.

- Aplicar os adsorventes estudados em amostras reais.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 PREPARO DO MATERIAL

Os frutos do Jatobá-do-cerrado foram obtidos em árvores na cidade de Anápolis-GO. As cascas foram separadas da polpa, lavadas, secas em estufa com circulação de ar a temperatura de 35 °C durante 24 h e trituradas em moinho de facas. A granulometria foi definida a uma faixa de 115 a 110 mesh com o uso de peneiras *Tyler*, o material foi acondicionado em frascos de polietileno tampados e em temperatura ambiente.

As folhas e frutos foram identificadas e depositadas no Herbário do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CCET da Universidade Estadual de Goiás, com número 11677. Na Figura 3.1 a seguir, mostra a escata do fruto e folhas do Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stagnocarpa*).

Figura 3. 1 - Escata do Fruto e Folhas do Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stagnocarpa*).



Fonte: Própria

### 3.1.1 Preparo do Jatobá-do-cerrado quimicamente tratado

A modificação do material foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Tarley e seus colaboradores (2004). Inicialmente 50 g de casca de Jatobá-do-cerrado *in natura* foi adicionado em 250 mL de  $\text{HNO}_3$  0,3 mol  $\text{L}^{-1}$  para realização da limpeza das mesmas. A suspensão resultante foi filtrada em um funil de vidro de placa porosa sinterizada e o sólido resultante foi lavado pela adição de 900 mL de água destilada para eliminação do ácido.

Posteriormente, o sólido resultante foi adicionado em um béquer de 5 L e tratada com 1000 mL de  $\text{NaOH}$  0,75 mol  $\text{L}^{-1}$  por uma hora sob agitação magnética. Após esse tempo, foram adicionados 500 mL de água destilada e deixou a suspensão sob agitação por 10 minutos. Esse processo de adição de 500 mL de água destilada e agitação foram repetidos nove vezes, até o ajuste do pH final da solução igual a 7,0 e a fim de eliminar o excesso de  $\text{NaOH}$ . Após a quarta repetição iniciou-se a retirada do excesso de solução ( $\text{H}_2\text{O}$  mais  $\text{NaOH}$ ), por decantação. Por fim, o precipitado foi filtrado em bomba a vácuo e secado em estufa a 80°C até massa constante.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

### 3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para identificação dos grupos funcionais presentes no JIN e JQT, utilizou-se pequena quantidade de amostra que foram secas em estufa a vácuo a 100 °C por 24 h e posteriormente foram pulverizadas com KBr em proporção de 1/100 (m/m). Em seguida, esta mistura foi prensada em formato de pastilha e feita a análise no espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT), na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , no Laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CEET da Universidade Estadual de Goiás - UEG.

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram depositadas em fita adesiva de carbono sobre porta amostras de latão, e recobertas com ouro como material condutor. Após esta preparação as amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) *Jeol JSM-IT300*, utilizando uma tensão de aceleração de elétrons de 7 kV. A análise foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação na Universidade Federal de Goiás - UFG.

### 3.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de JIN, JQT, antes e após os ensaios de adsorção, foram estudadas através da análise termogravimétrica utilizando o aparelho P1TGA da marca Perkim Elmer, no laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CEET da Universidade Estadual de Goiás -UEG). Para a análise foi empregado atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a uma vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>. A rampa de aquecimento ocorreu a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, partindo de uma temperatura de 25 até 800° C.

### 3.2.4 Análise de Raios - X

A análise de difração de raios-X foi realizada para avaliar a cristalinidade das amostras de JIN e JQT. As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro da Oxford modelo 51-ADD0048 com tubo de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), no intervalo de 5 - 90 °C, empregando varredura contínua com velocidade de 2 °C min<sup>-1</sup>. A tensão e a corrente que foi utilizada é de 40 kV e 30 mA, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos no laboratório multiusuário de microscopia da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - UFU.

### 3.2.5 Ponto de Carga Zero - PCZ

Para determinação da carga eletricamente nula na superfície dos adsorventes em função do pH, com estudo em duplicata, inicialmente foram adicionados 0,2 g do JIN ou JQT em 50 mL de solução de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> e o pH inicial de cada

solução foi ajustado com pHmetro digital Microprocessador PG1800, da marca Gehaka, para valores entre 2 a 12 com soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As amostras ficaram em agitação por 48 h em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, após este período as soluções foram filtradas e o pH final foi medido. Para determinação do pH<sub>pcz</sub> foi construído um gráfico no *Origin 8.0* do pH final em função do pH inicial, sendo que o pH<sub>pcz</sub> é o ponto na qual o valor entre  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}} = 0$ .

### 3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A otimização do sistema foi realizada utilizando o método univariado, fixado uma variável por vez, e os demais fatores estudados foram variados até que foi obtido o melhor resultado das porcentagens de remoção do íon de interesse. Em seguida, outro fator foi submetido às variações sucessivas até que todos os fatores em questão estivessem ajustados para obter a melhor remoção. Os fatores estudados foram o efeito do pH e da massa dos adsorventes. Todas as análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CEET da Universidade estadual de Goiás - UEG.

#### 3.3.1 Estudo do efeito do pH nos adsorventes

##### 3.3.1.1 Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT

Para avaliar o efeito do pH no processo de adsorção dos íons níquel(II) e cobre(II) em JIN e JQT, tratada foram utilizada 25 mg do adsorvente em 25 mL de solução do íon metálico de interesse, com concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, em seguida as amostras ficaram em agitação por 24 h, em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, à 25 °C. Em seguida, as soluções foram filtradas, em sistema de filtração simples, e os sobrenadantes foram diluídos dez vezes, para serem analisados no espectrofotômetro de absorção atômica *AAnalyst 400* da *Perkim Elmer*. A faixa de pH estudada tanto para os íons cobre(II) e níquel(II) foi de 2,0 a 9,0. Os comprimentos de onda utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram

324,75  $\text{cm}^{-1}$  e 232,00  $\text{cm}^{-1}$  para os íons de cobre(II) e níquel(II), respectivamente. O experimento foi realizado em triplicata.

### **3.3.2 Estudo do efeito da massa na adsorção dos íons metálicos nos adsorventes**

Para verificar o efeito da massa no processo de adsorção dos íons níquel(II) e cobre(II) foram utilizados quantidades crescentes de adsorvente (10, 15, 20, 25, 50, 100, 150, 200, 250 mg), em 25 mL da solução dos íons de interesse com concentração de 100  $\text{mg L}^{-1}$ , e pH igual a 5,5, para íon cobre(II) e 6,0 para os íons níquel(II), em seguida as amostras foram colocadas sob agitação de 100 rpm, por 24h em banho termostático, à 25 °C. Após este período, as amostras foram filtradas e os sobrenadantes diluídos dez vezes, para análise no espectrofotômetro de absorção atômica. Este experimento foi realizado em triplicata. Os comprimentos de onda utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram 324,75  $\text{cm}^{-1}$  e 232,00  $\text{cm}^{-1}$  para os íons de cobre(II) e níquel(II), respectivamente.

### **3.3.3 Estudo de Equilíbrio de Adsorção: Isotermas de Adsorção**

Para a construção das isotermas de adsorção dos íons de cobre(II) foram utilizadas 250 mg e 25 mg do JIN, e 150 mg, 25 mg de JQT. Já para o estudo de equilíbrio de adsorção dos íons níquel(II), foi utilizado e 25 mg tanto de o JIN ou JQT. Em seguida foi adicionado 25 mL, de solução de cobre(II), ou de níquel(II) em uma variação de concentração de 20  $\text{mg L}^{-1}$  a 100  $\text{mg L}^{-1}$ . O sistema permaneceu sob agitação por 36 h quando se utilizou 250mg de JIN, 1 h quando utilizou-se 150 mg de JQT, e 24 h quando utilizou-se 25 mg de JIN e JQT. Em seguida, a solução foi filtrada, e o sobrenadante diluído 10 vezes, para análise no espectrômetro de absorção atômica, a fim de obter-se a quantidade de metal adsorvido e a concentração do mesmo para construção das isotermas de adsorção. Os comprimentos de onda utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram 324,75  $\text{cm}^{-1}$  e 232,00  $\text{cm}^{-1}$  para os íons de cobre(II) e níquel(II), respectivamente. O experimento foi realizado em triplicata.



### 3.3.3.1 Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas

Para a construção das isotermas de adsorção, o estudo procedeu em três temperaturas sendo elas 25, 35 e 45°C. Foram utilizadas 25 mg de JIN e JQT. Em seguida, foi adicionado 25 mL de solução de cobre(II) ou de níquel(II) sendo que a concentração dos íons metálicos variaram de 20 mg L<sup>-1</sup> a 100 mg L<sup>-1</sup>. O sistema permaneceu sob agitação por 24 h, em seguida, a solução foi filtrada, e o sobrenadante diluído 10 vezes, para análise no espectrômetro de absorção atômica, a fim de obter-se a quantidade de metal adsorvido e a concentração do mesmo para construção das isotermas de adsorção. Os comprimentos de onda utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram 324,75 cm<sup>-1</sup> e 232,00 cm<sup>-1</sup> para os íons de cobre(II) e níquel(II), respectivamente. O experimento foi realizado em triplicata.

### 3.3.3.2 Isotermas de adsorção em sistemas competitivos

Para a construção das isotermas de adsorção em sistemas competitivos, foram utilizadas 25 mg de o JIN ou JQT. Em seguida foi adicionado 25 mL de solução de cobre(II) e níquel(II) em concentrações que variaram de 20 mg L<sup>-1</sup> a 100 mg L<sup>-1</sup>. O sistema permaneceu sob agitação por 24 h, em seguida, a solução foi filtrada e o sobrenadante diluído 10 vezes, para análise no espectrômetro de absorção atômica, a fim de obter-se a quantidade de metal adsorvido e a concentração do mesmo para construção das isotermas de adsorção. Os comprimentos de onda utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram 324,75 cm<sup>-1</sup> e 232,00 cm<sup>-1</sup> para os íons de cobre(II) e níquel(II), respectivamente. O experimento foi realizado em triplicata.

## 3.3.4 Efeito da Temperatura no Processo de Adsorção: Parâmetros Termodinâmicos

Para o estudo do efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons de cobre(II) e níquel(II) foram utilizadas 25 mg do JIN e de JQT. Todos os estudos foram realizados em uma concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. Estas soluções foram mantidas sob agitação constante (110 rpm) por 24h, e em temperaturas constantes

de 30, 40 e 50°C. O pH das suspensões foram 5,5 para cobre(II) e 6,0 para níquel(II). Logo após, as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotômetro de absorção atômica. Os comprimentos de onda utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram 324,75 cm<sup>-1</sup> e 232,00 cm<sup>-1</sup> para os íons de cobre(II) e níquel(II), respectivamente. Este experimento foi realizado em triplicata. O estudo de adsorção em diferentes temperaturas permite determinar os parâmetros termodinâmicos tais como: variação da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ). Tais parâmetros podem ser calculados mediante as equações a seguir:

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.13)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{C_{eq} M} \quad (1.14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (1.15)$$

Sendo  $K_0$  o coeficiente de partição em (mL mg<sup>-1</sup>), R a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T a temperatura absoluta (K),  $C_0$  a concentração inicial,  $C_{eq}$  a concentração no equilíbrio, V o volume em (mL) e M a massa em (mg).

Mediante a equação da reta obtida pela construção do gráfico de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$  pode-se calcular os valores de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ). Sendo o coeficiente angular  $\Delta H^\circ/R$  e o coeficiente linear  $\Delta S^\circ/R$ . A partir dos valores de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) utilizando a equação 1.15 obtém-se o valor da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) (CHEN; BAI, 2013; SUN et al., 2016).

### 3.3.5 Seletividade

Para avaliar a seletividade dos adsorventes, foram utilizados 25 mg de JIN ou JQT em 25 mL de solução com uma mistura de íons de cobre(II) e níquel(II) na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> de cada espécie, o pH utilizado foi 5,5 e 6,0, respectivamente. Os sais utilizados para preparar as soluções metálicas foram o nitrato de cobre(II) e nitrato de níquel(II). Esta mistura ficou sob agitação constante (110 rpm) e temperatura de 25 °C por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada, diluída 10 vezes e analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica.

Os comprimentos de ondas utilizados no espectrofotômetro de absorção atômica foram  $327,4 \text{ cm}^{-1}$  e  $217,0 \text{ cm}^{-1}$  para os íons de cobre(II) e chumbo (II), respectivamente. O experimento foi realizado em triplicata.

### **3.3.6 Adsorção em amostra real**

Para avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes, foi utilizado um efluente real de uma indústria automobilística. O estudo de adsorção iniciou-se pela adição de 25 mg JIN ou JQT em 25 mL do efluente industrial. O experimento foi realizado com o efluente bruto e o efluente tratado por membranas de ultrafiltração (MBR- *MembraneBioReactor*). Estas suspensões ficaram sob agitação constante (100 rpm), em pH 5,5 a temperatura de 25 °C por 24 h, para ambos adsorventes. Posteriormente foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica. O experimento foi realizado em triplicata.

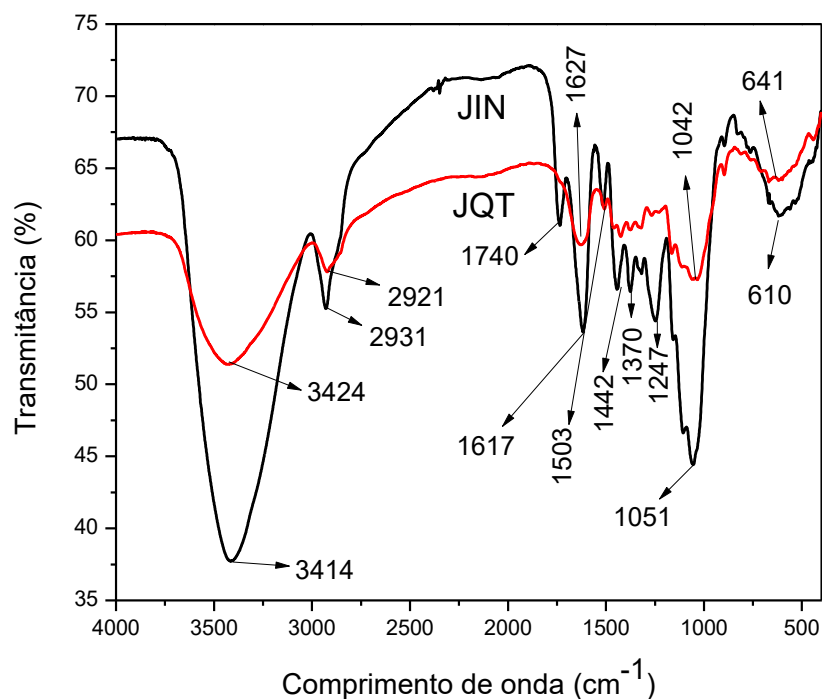
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO JIN E JQT

#### 4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Foram obtidos os espectros de infravermelho do JIN, JQT antes e após o processo de adsorção, a fim de observar as principais bandas presentes nas amostras e avaliar as possíveis modificações ocorridas no JQT. A Figura 4.1 mostra os espectros das amostras de JIN e JQT.

Figura 4. 1 - Espectros de infravermelho das amostras de JIN e JQT



Nos espectros referentes ao JIN e JQT observam-se uma similaridade, as amostras possuem uma banda larga centrada em 3414, 3424  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, indicando a presença de fenóis, álcoois, confirmando assim, a presença de celulose, unidades de lignina, proteínas, ácidos graxos e carboidratos nas amostras de JIN e JQT (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014). Nos espectros, é observado uma banda em torno de 2931 e 2921  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento assimétrico da ligação C-H do grupo  $\text{CH}_2$ . Em 1740

$\text{cm}^{-1}$  nota-se uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=O, que é nítido no espectro de JIN, porém no espectro do JQT observa-se que este estiramento aparece em  $1627 \text{ cm}^{-1}$ . Isso comprova, que à adição de NaOH durante o tratamento levou a eliminação de uma quantidade de ácidos graxos e o aumento de grupos OH e C=O, sendo estes responsáveis pela interação com os íons metálicos (GEROLA et al., 2013). O pico presente nos espectros em  $1503 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de C=C do anel aromático da lignina; em  $1442$  e  $1370 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de deformação angular de C-H de álcoois metílicos e fenólicos. Em torno  $1247 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de C-O-C. Observa-se que as bandas características de C-O, de éster, em torno de  $1042 \text{ cm}^{-1}$  para JQT não é tão intensa a de  $1051 \text{ cm}^{-1}$  de JIN, devido a ocorrência de hidrólise pela adição de  $\text{HNO}_3$ . Em  $641$  e  $610 \text{ cm}^{-1}$  um pico referente à deformação angular de alquenos (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014).

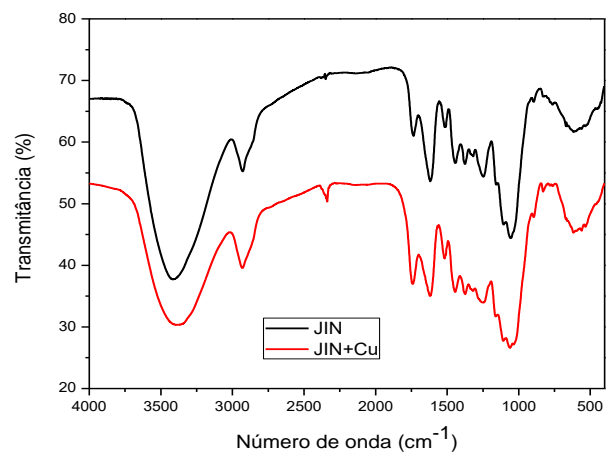
Na Figura 4.2 são mostradas os espectros no infravermelho do JIN e JQT complexado com os íons metálicos, na qual observa, pequena diferença ao compararmos com os espectros do JIN e JQT. Na Tabela 4.1 a seguir estão os valores dos principais estiramentos dos espectros da Figura 4.1 e 4.2.

Tabela 4. 1 - Valores dos principais estiramentos dos espectros de JIN e JQT complexado com íons metálicos.

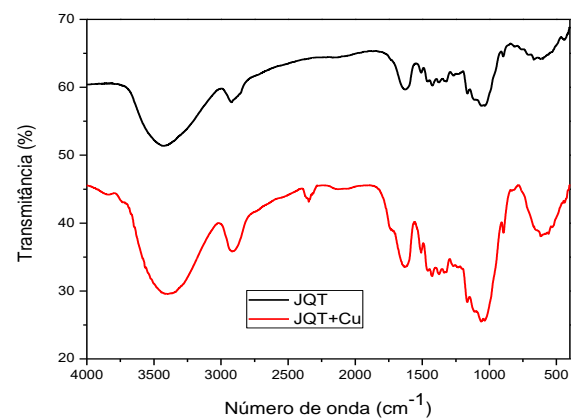
Grupo	Faixa de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	JIN	JQT	JIN+Cu	JQT+Cu	JIN+Ni	JQT+Ni
O-H	3414	3424	3386	3393	3415	3394
-CH <sub>2</sub> -	2931	2921	2916	2911	2922	2912
C=O	1740	1627	1734	1627	1741	1629
C-O	1051	1042	1035	1042	1063	1053

Ao compararmos as faixas de absorção observados na Tabela 4.1, dos adsorventes antes e após a adsorção, observa-se uma diferença significativa entre os valores dos grupos O-H, -CH<sub>2</sub>-, C=O e C-O. Assim, estes quatro grupos funcionais que se deslocam de maneira proeminente, provavelmente participam da ligação entre os íons metálicos na superfície do material. Os espectros de infravermelho (Figura 4.2) mostraram que praticamente não houve nenhuma modificação na natureza química dos adsorventes (WENG; WU, 2013; LEE et al., 2014).

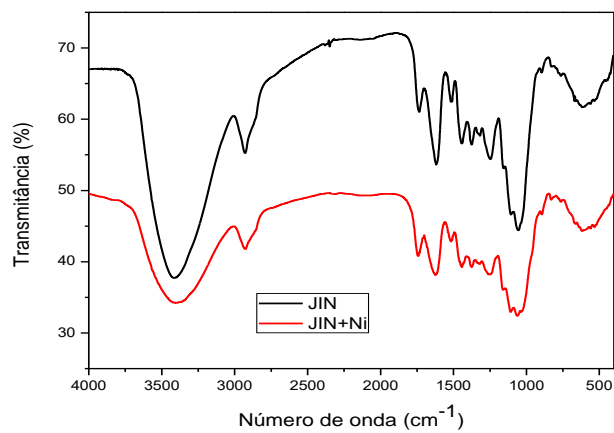
Figura 4. 2 - Espectros de infravermelho: (a) JIN e JIN complexado com cobre(II); (b) JQT e JQT complexado com cobre(II); (c) JIN e JIN complexado com níquel(II); (d) JQT e JQT complexado com níquel(II).



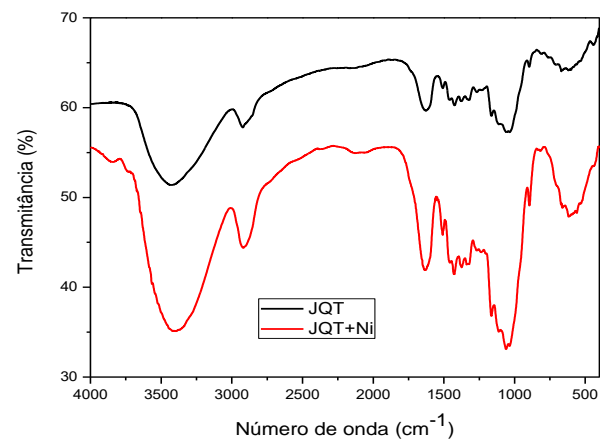
(a)



(b)



(c)

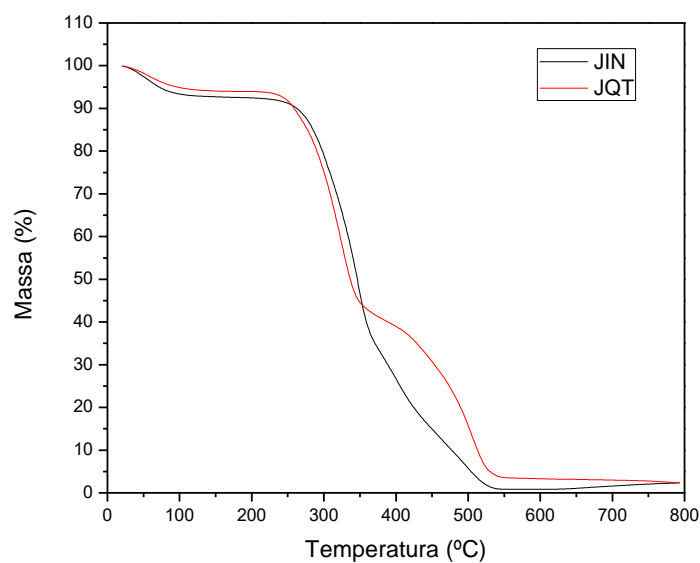


(d)

### 4.1.2 Análise Termogravimétrica

Foram obtidos as curvas termogravimétricas do JIN e JQT antes e após o processo de adsorção, a fim de verificar os estágios de decomposição e estabilidade térmica das amostras. A Figura 4.3 mostra as curvas termogravimétricas do JIN e JQT e na Figura 4.4 são mostradas as curvas de DTG do JIN e JQT.

Figura 4. 3 - Curvas Termogravimétricas do JIN e JQT.

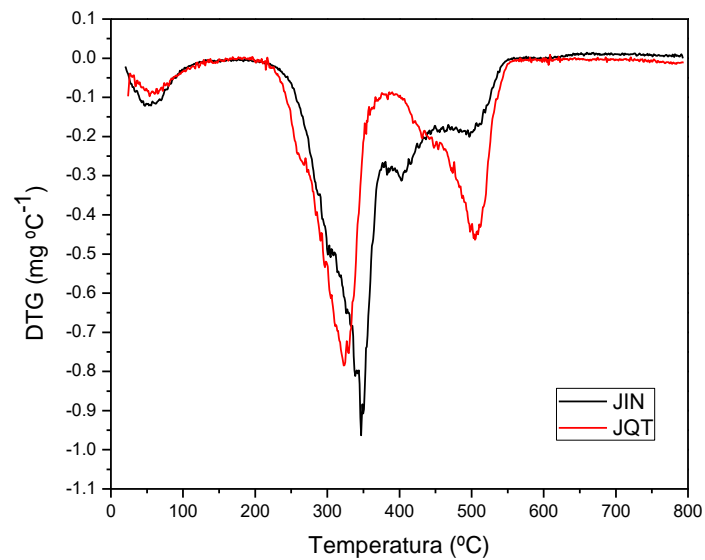


É observado pelo termograma da Figura 4.3 que as amostras de JIN e JQT apresentaram comportamento térmico diferente. A partir do termograma da amostra JIN foi observado cerca de quatro eventos de decomposição térmica em: 19 – 163 °C, 163 – 388 °C, 388 – 512 °C e 512 – 790 °C. A perda de massa de 7,3% que ocorre entre 19 – 163 °C é referente à perda de água. O segundo estágio observado em 163 – 388 °C com perda de 62,7% na massa de JIN, é associado provavelmente à decomposição de proteínas, lignina, celulose, hemicelulose e ácidos graxos. O terceiro evento de decomposição da amostra, ocorreu em temperatura de 388 – 512 °C com perda de massa de 26,5%, correspondente à decomposição da lignina residual e da mineralização do material. O quarto evento, ocorre em temperaturas de 512 – 800 °C com perda de massa em torno 3,5% referente a massa residual.

O termograma obtido do JQT, mostrou três estágios de degradação. A primeira etapa, corresponde a perda de água, ocorreu entre 23 – 144 °C, com uma

perda de massa de 5,8%. Na segunda etapa, a porcentagem de perda de massa foi de 53,3% e refere-se a decomposição de proteínas, lignina, celulose e hemicelulose. Ao comparar o termograma da amostra JIN, observa que a degradação da massa residual em JQT, ocorreu em temperaturas mais elevadas (380 – 800 °C) em relação ao JIN. Nesse caso, a perda de massa foi de 40,9%, um valor significativamente maior que no caso do JIN. Esses resultados sugerem que a amostra de JQT apresenta uma estabilidade térmica maior que a do JIN.

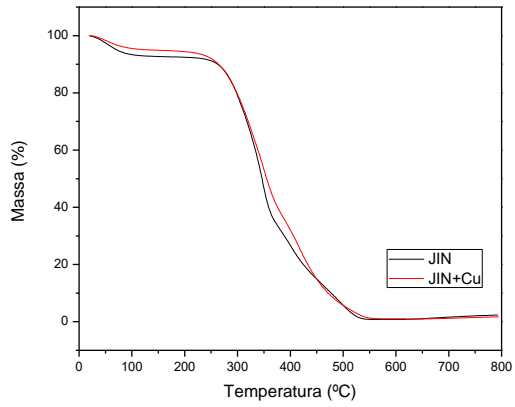
Figura 4. 4 - Curvas de DTG: (a) JIN; (b) JQT



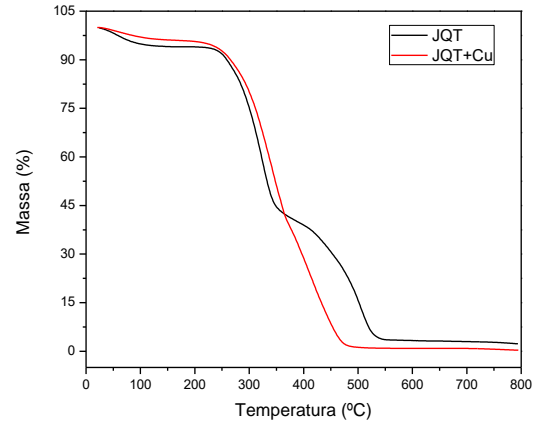
Na Figura 4.5 estão as curvas termogravimétricas e na Figura 4.6 são mostradas as curvas de DTG das amostras de JIN e JQT complexados com os íons metálicos.



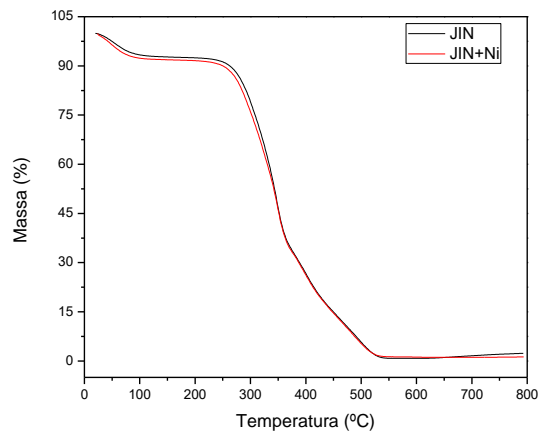
Figura 4. 5 - Curvas Termogravimétricas: (a) JIN e JIN complexada com cobre(II); (b) JQT e JQT complexada com cobre(II); (c) JIN e JIN complexada com níquel(II); (d) JQT e JQT complexada com níquel(II)



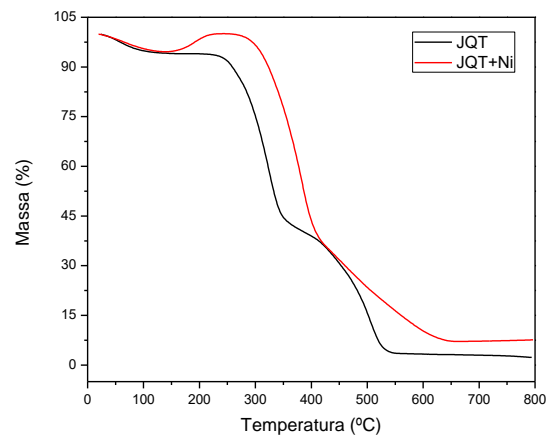
(a)



(b)

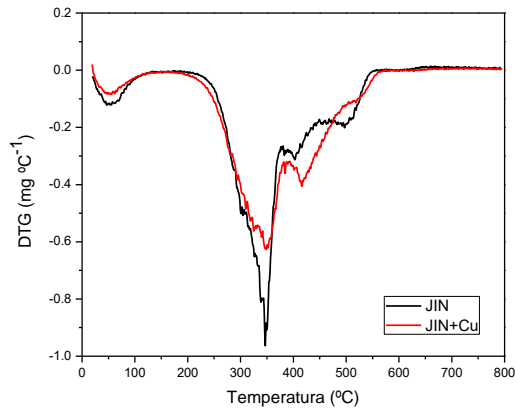


(c)

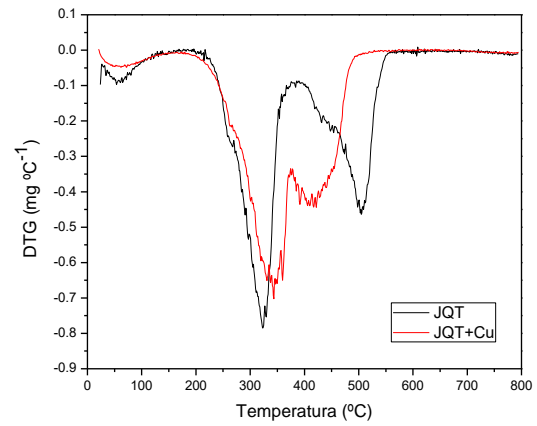


(d)

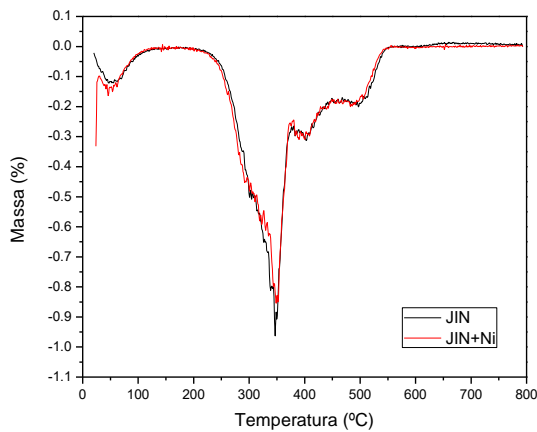
Figura 4. 6 - Curvas de DTG: (a) JIN e JIN complexada com cobre(II); (b) JQT e JQT complexada com cobre(II); (c) JIN e JIN complexada com níquel(II); (d) JQT e JQT complexada com níquel(II).



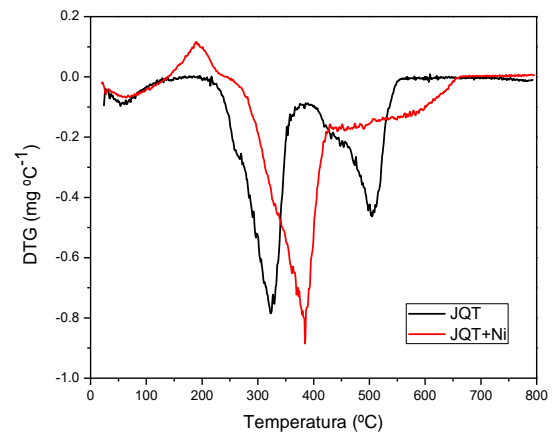
(a)



(b)



(c)



(d)

Além das análises dos gráficos, também foram calculadas o valor das porcentagens de teor de água, perda de massa e massa residual. Os valores calculados estão na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 - Valores da Temperatura de Máxima Degradação (T<sub>máx</sub>), Porcentagem de Teor de Água, Perda de Massa da Amostra e Massa Residual das Amostras de JIN, JQT, JIN complexado com cobre(II), JIN complexado com íons níquel(II), JQT complexado com Cobre(II) e JQT.

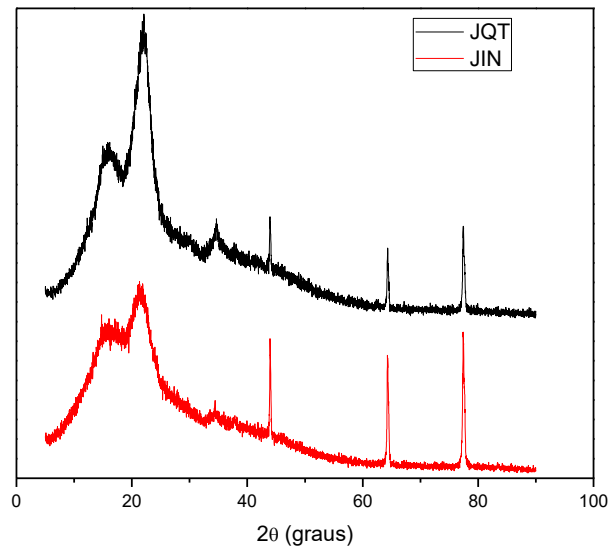
Amostras	Etapas de decomposição											
	Teor de Água			Perda de massa devido a proteínas, lignina, celulose, hemicelulose e ácidos graxos			Perda de massa devido a proteínas, lignina, celulose e hemicelulose			Massa Residual		
	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Perda de massa (%)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Perda de massa (%)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Perda de massa (%)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Massa residual (%)
JIN	19	163	7,3	163	388	62,7	388	512	26,5	512	790	3,5
JIN+Cu(II)	18	153	5,1	153	398	62,2	398	514	28,5	514	793	4,2
JIN+Ni(II)	23	180	8,1	180	378	59,3	378	456	19,0	456	793	13,6
JQT	23	144	5,8	-----	-----	-----	144	380	53,3	380	793	40,9
JQT+Cu(II)	20	170	4,0	-----	-----	-----	170	518	95,0	518	794	1,0
JQT+Ni(II)	19	198	1,7	-----	-----	-----	198	438	64,6	438	793	33,7

Analisando a Tabela 4.2, observa-se que a amostra que apresentou maior teor de água foi a de JIN complexado com os íons níquel(II), e com menor teor de água, foi a de JQT complexado com os íons níquel(II). Isto pode ser atribuído à secagem até massa constante realizada ao material após o tratamento.

#### 4.1.3 Análise de Raios-X

Foram obtidos os difratogramas do JIN e JQT, a fim de verificar a cristalinidade das amostras as quais são mostrados na Figura 4.7

Figura 4. 7 - Difratogramas de raios-x das amostras de JIN e JQT



O difratograma do JIN e JQT (Figura 4.7) apresentam um pico típico de material amorfo, com uma base menor em torno de  $2\theta = 15^\circ$  (GUPTA et al., 2013). Observa-se nos difratogramas reflexões características à celulose, com picos em  $2\theta = 22^\circ$  e  $34^\circ$ . O JIN e o JQT possuem perfis amorfo, por ser uma característica de materiais lignocelulósicos, que possuem em sua estrutura lignina, celulose, hemicelulose (GURGEL; FREITAS; GIL, 2008; KARNITZ et al., 2009).

Mesmo com o tratamento realizado nas cascas do JIN pela adição  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$ , observa-se que não ocorreu modificações significativas na cristalinidade do material (JQT).

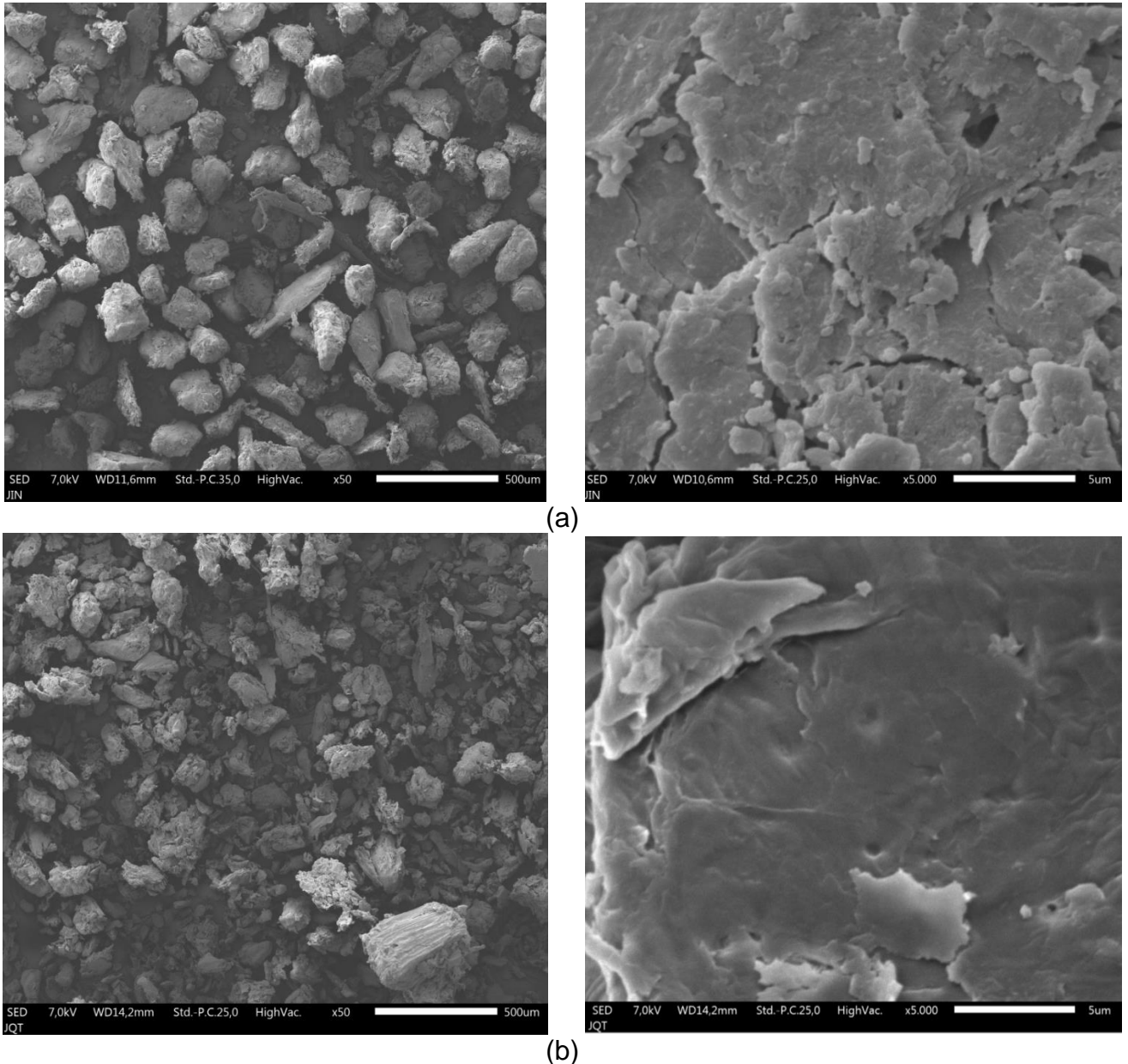
#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu observar as características morfológicas das amostras de JIN e JQT, a qual pode ser notada na Figura 4.8.

Observa-se que a amostra de JIN apresenta uma superfície com algumas rachaduras, e uma rugosidade maior quando comparada com a do JQT, ambas

amostras possuem face irregular, com a presença de alguns poros imperceptíveis. Nota-se que a superfície do JQT apresenta-se mais lisa e homogênea, ao compararmos com a do JIN, devido a modificação do material.

Figura 4. 8 - Microscopia das amostras: (a) JIN; (b) JQT

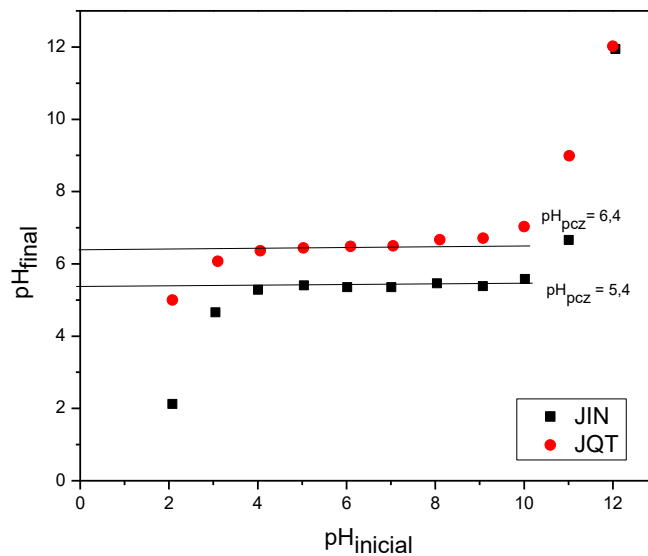


#### 4.1.5 Obtenção do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do JIN e JQT

O estudo do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), foi utilizado para caracterizar a superfície dos adsorventes. O seu valor indica o pH em que a quantidade de cargas positivas e negativas são iguais a zero (GEROLA et al., 2013). Quando o valor do pH é menor que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , a superfície do adsorvente terá predominância de sítios

carregados positivamente, e assim apresentará eficácia na adsorção de ânions, porém, se o pH for maior que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , a superfície apresentará sítios carregados negativamente e predominância de adsorção de cátions (DAHRI; KOOH; LIM, 2014). A Figura 4.9 é apresentado o gráfico do  $\text{pH}_{\text{final}}$  versus o  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  usado pra determinação do ponto de carga zero do JIN e JQT.

Figura 4. 9 - Ponto de carga zero do JIN e JQT



De acordo com a Figura 4.9,  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do JIN e JQT é aproximadamente 5,4 e 6,4, respectivamente. Observa-se que os valores de  $\text{pH}_{\text{final}}$ , são sempre diferentes dos valores de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  independentemente do adsorvente estudado. Isto ocorre, pela presença de grupos polares que participam das reações ácido-base na estrutura dos adsorventes, levando a valores distintos de pH (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008). Mediante aos valores distintos de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é possível afirmar que ocorreu uma alteração dos grupos funcionais presentes nas cascas do JIN após a modificação, verificada pela na análise de infravermelho (Fig 4.1). No Quadro 1 é mostrado o valor de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  para diferentes adsorventes lignocelulósicos encontrado na literatura.

Quadro 1 – pH<sub>pcz</sub> de diferentes lignocelulósicos encontrado na literatura.

Adsorvente	pH <sub>pcz</sub>	Referência
Casca do maracujá ( <i>Passiflora edulis</i> ) <i>in natura</i>	4,3	
Casca do maracujá modificado com NaOH	5,5	(GEROLA et al., 2013)
Casca do maracujá modificado com NaOH e ácido cítrico	2,5	
Cascas de castanha de caju ( <i>Anacardium occidentale</i> L)	3,69±4,01	(COELHO et al., 2014)
Cascas de Moringa ( <i>Moringa oleífera</i> Lam)	4,4	(MENEGHEL et al., 2013)
Cascas de Pequi ( <i>Caryocar brasiliense</i> )	2,3	(AMORIM et al., 2016)
Cascas de melancia ( <i>Citrullus lanatus</i> )	6,0	(BANERJEE et al., 2012)
Jatobá-do-cerrado ( <i>Hymenaea Stigonocarpa</i> ) <i>in natura</i>	5,4	Neste trabalho
Jatobá Quimicamente tratado	6,4	Neste trabalho

Mediante o estudo do pH, observou-se que o pH ideal seria, 5,5 e 6,0 para os íons cobre(II) e níquel(II), respectivamente. No entanto, estes valores de pH favoreceram a adsorção de ânions, a escolha dos mesmos foram necessárias, pois, em valores de pH maiores que 5,5 e 6,0 para os íons cobre(II) e níquel(II) ocorria a precipitação dos metais em forma de hidróxidos, principalmente no caso dos íons cobre(II). De fato, é relatado na literatura que em pH maior que 5,5 e 6,0 pode ocorrer a precipitação dos íons cobre(II) e níquel(II) (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008; RAHMAN; ISLAM, 2009; ANOOP KRISHNAN; SREEJALEKSHMI; BAIJU, 2011; FENG; GUO, 2012a; TIRTOM et al., 2012).

Observa-se que os pontos de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) encontrado na literatura variou de 2,3 a 6,0 (Quadro 1). Estes resultados mostram, que os valores de pH<sub>pcz</sub> ótimo encontrados neste trabalho (pH<sub>pcz</sub> = 5,4 e pH<sub>pcz</sub> = 6,4) estão de acordo com os da literatura. Vale ressaltar, que isto depende do adsorvente natural.

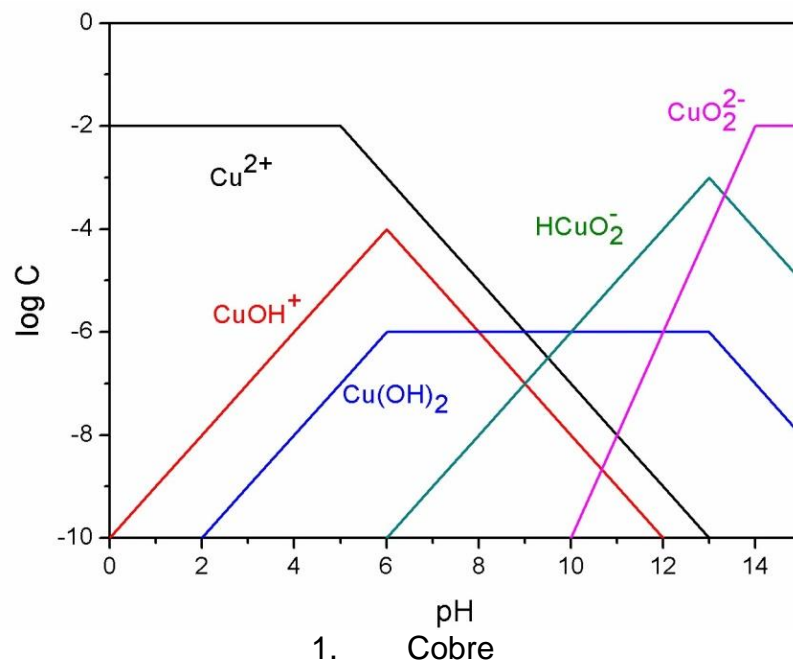
## 4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

### 4.2.1 Estudo do pH no processo de adsorção

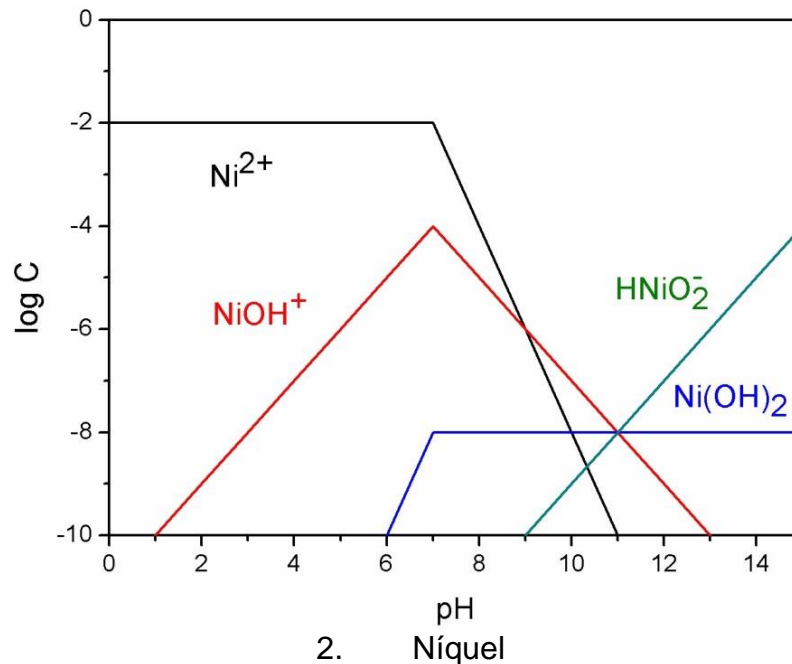
#### 4.2.1.1 Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos de cobre(II) e níquel(II)

O efeito do pH é um fator de grande importância na adsorção dos íons metálicos em soluções aquosas, o mesmo, está relacionado com a capacidade competitiva dos íons hidrogênicos, com os íons metálicos da solução, de interferirem nos sítios ativos presentes na superfície dos adsorventes (SENTHILKUMAR et al., 2011). Outro fator a ser considerado no processo de adsorção é, que dependendo do pH ocorre a precipitação devido a formação de hidróxidos e, conseqüentemente o processo de adsorção fica comprometido. Na Figura 4.10 é apresentado o diagrama de log C-pH para o cobre (4.10(a)) e níquel (4.10(b)) na qual pode-se observar no pH em torno de 6,0 ocorre a precipitação do cobre na forma de hidróxidos e para o níquel isto ocorre em pH em torno de 7,0.

Figura 4. 10 - Diagrama de logC-pH para o cobre(a) e níquel(b), em  $C = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .



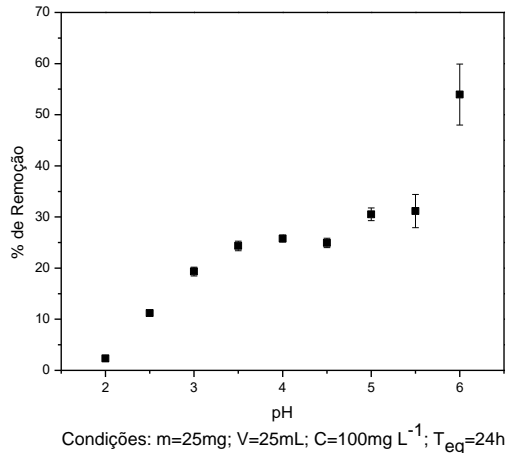




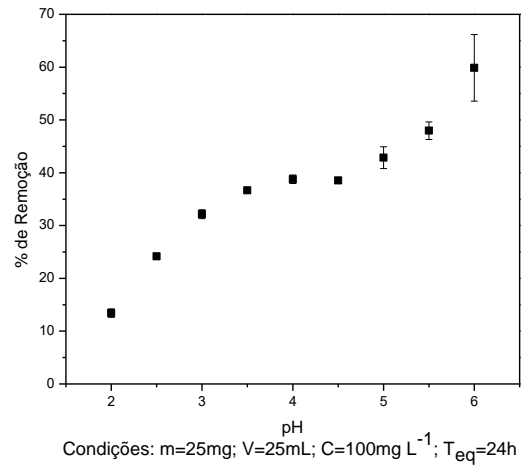
Adaptado: BURRIEL, et al.; 2008.

Na Figura 4.11 e 4.12 e na Tabela 4.3 mostra o estudo do efeito do pH na remoção dos íons de cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT. Foi observado que para os íons cobre(II) ocorre a precipitação destes íons na forma de hidróxidos acima de pH 6,0. Já a precipitação dos íons níquel(II) ocorreu em pH acima de 6,5. Para os íons cobre(II) na faixa de pH entre 2,0 e 6,0, é observado com o aumento do pH que a remoção dos íons cobre(II) também aumenta, independente do adsorvente considerado. Em pH de 2,0 a 3,0 constata-se que ocorre uma baixa remoção do íons cobre(II), a qual pode ser atribuída à competição entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e os íons  $\text{H}^+$  pelos sítios ativos dos adsorventes. Com o aumento do pH há um decréscimo nessa competição e a porcentagem de remoção aumenta com o aumento do pH. De fato, com a elevação do pH ocorre uma maior disponibilidade dos sítios ativos, e um aumento de grupos carregados negativamente na matriz dos adsorventes, levando então, a uma maior porcentagem de remoção (RAHMAN; ISLAM, 2009)

Figura 4. 11 - Efeito do pH na adsorção de: (a) Cobre(II) em JIN; (b) Cobre(II) em JQT.

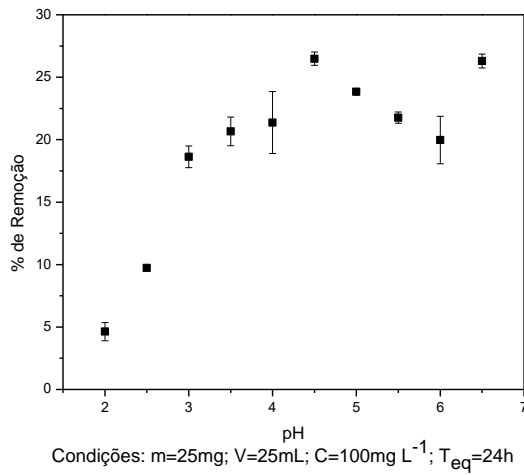


(a)

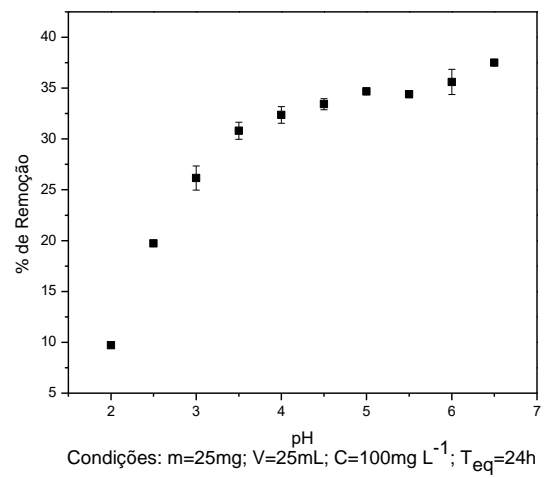


(b)

Figura 4. 12 - Efeito do pH de adsorção de: (a) Níquel(II) em JIN; Níquel(II) em JQT.



(a)



(b)

Tabela 4. 3 - Porcentagem de remoção do cobre(II) e Níquel(II) em JIN e JQT.

pH	Adsorventes			
	JIN		JQT	
	Cobre(II)	Níquel(II)	Cobre(II)	Níquel(II)
2,0	2,3%±0,62	4,6%±0,73	13,4%±0,80	9,7%±0,03
2,5	11,2%±0,50	9,7%±0,16	24,1%±0,43	19,7%±0,06
3,0	19,3%±0,84	18,6%±0,86	32,1%±0,83	26,1%±1,20
3,5	24,3%±0,93	20,6%±1,15	36,7%±0,01	30,8%±0,83
4,0	25,7%±0,67	21,3%±2,50	38,7%±0,81	32,3%±0,82
4,5	24,9%±0,92	26,4%±0,52	38,5%±0,53	33,4%±0,54
5,0	30,5%±1,24	23,8%±0,25	42,8%±2,06	34,7%±0,33
5,5	31,1%±3,25	21,7%±0,45	48,0%±1,66	34,4%±0,26
6,0	53,9%±5,97	20,0%±1,90	59,8%±6,30	35,6%±1,24
6,5	62,9%±0,70	26,3%±0,55	96,2%±0,36	37,5%±0,04

Comportamento semelhante ao observado para os íons cobre(II) foi verificado no processo de adsorção dos íons níquel(II). Ao analisarmos a adsorção dos íons níquel(II) na Figura 4.12, observa-se um aumento na porcentagem de remoção até pH 6,5 para o JQT. Porém, para o JIN até em pH 4,5, e depois ocorre uma diminuição da adsorção até pH 6,0, e volta a aumentar novamente até pH 6,5.

Nota-se que a adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) com JQT, apresentou-se valores significativamente maiores quando comparado com a do JIN. Sugerindo que a modificação utilizando HNO<sub>3</sub> e NaOH, proporcionou um aumento de sítios ativos na superfície do adsorvente tratado (GEROLA et al., 2013).

Ao compararmos a adsorção dos íons cobre(II) com os íons níquel(II), nos adsorventes (JIN e JQT), observa-se, que independente da faixa de pH estudada, a remoção dos íons cobre(II) é melhor que a dos íons níquel(II).

O pH ótimo para a adsorção dos íons cobre(II) foi de 5,5, independente do adsorvente estudado. Para os íons níquel(II) o pH ótimo foi de 6,0. No Quadro 2 são mostrados os valores de pH ótimo no processo de adsorção dos íons metálicos em diferentes adsorventes naturais.

Quadro 2 – pH ótimo encontrado na literatura na adsorção de íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais.

Metal	Adsorvente	pH ótimo	Autores
Cobre(II)	Casca de laranja modificada	pH = 5,5	(FENG; GUO, 2012a)
	Palha de trigo	pH = 4,5	(GORGIEVSKI et al., 2013)
	Casca de castanha de caju ( <i>Anacardium occidentale</i> L.)	pH = 5,0	(SENTHILKUMAR et al., 2011)
	Gambir quimicamente modificada ( <i>Uncaria gambir</i> )	pH = 5,0	(TONG; KASSIM; AZRAA, 2011)
	Jatobá in natura ( <i>Hymenaea stigonocarpa</i> )	pH = 5,5	Neste trabalho
	Jatobá quimicamente tratado	pH = 5,5	Neste trabalho
Níquel(II)	Casca de Lima ( <i>Citrus limetta</i> )	pH = 6,0	(SINGH; SHUKLA, 2017)
	Palha de trigo	pH = 5,0	(GORGIEVSKI et al., 2013)
	Sementes de Moringa ( <i>Moringa oleífera</i> )	pH = 4,0-6,0	(MARQUES et al., 2012)
	Cascas de Romã ( <i>Punica granatum</i> )	pH = 5,5-6,5	(BHATNAGAR; MINOCHA, 2010)
	Casca de castanha de caju ( <i>Anacardium occidentale</i> L.)	pH = 5,0	(KUMAR et al., 2011)
	Cascas de Jatobá-do-cerrado in natura ( <i>Hymenaea stigonocarpa</i> )	pH = 6,0	Neste trabalho
	Cascas de Jatobá quimicamente tratado	pH = 6,0	Neste trabalho

Observa-se que os pH ótimos encontrados pelos diversos pesquisadores em diferentes adsorventes naturais, variou de 4,5 a 5,5 para adsorção dos íons cobre(II)

e 5,0 a 6,5 para os íons níquel(II) (Quadro 2). Estes resultados mostram, que o ponto ótimo de pH fixado neste trabalho, para os íons cobre(II) (pH=5,5) e níquel(II) (pH=6,0) estão de acordo com os observados na literatura.

#### 4.2.2 Estudo da massa no processo de adsorção

O estudo da massa no processo de adsorção é uma variável importante, pois, determina a capacidade do adsorvente em uma dada concentração inicial de íons metálicos. A quantidade de sítios disponíveis no processo de adsorção depende da quantidade de adsorvente (KUMAR et al., 2011). Nas Figuras 4.13 e 4.14 e Tabela 4.4 é mostrado o estudo da massa na adsorção dos íons metálicos cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT. Neste estudo, variou-se a quantidade de adsorvente de 10 a 250 mg. Os resultados mostram que com o aumento da quantidade de massa dos adsorventes há uma elevação da porcentagem de remoção dos íons metálicos chegando um valor máximo em 250 mg. Isto é devido ao fato que o aumento da quantidade de adsorvente leva há uma maior disponibilidade de sítios ativos (MEITEI; PRASAD, 2013).

Figura 4. 13 - Efeito da massa na adsorção de: (a) Cobre(II) em JIN; (b) Cobre(II) em JQT.

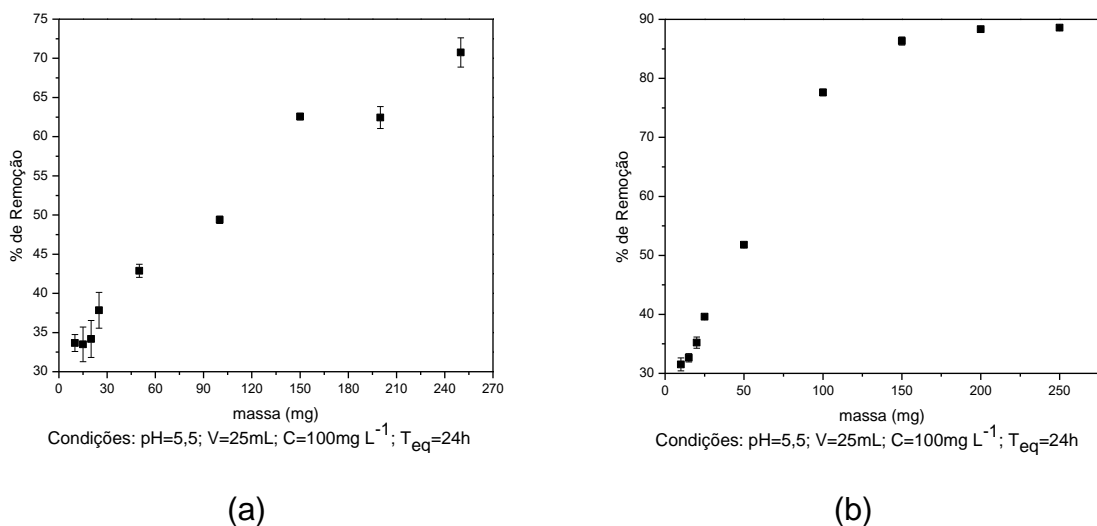


Figura 4. 14 - Efeito da massa na adsorção de: (a) Níquel(II) em JIN; (b) Níquel(II) em JQT.

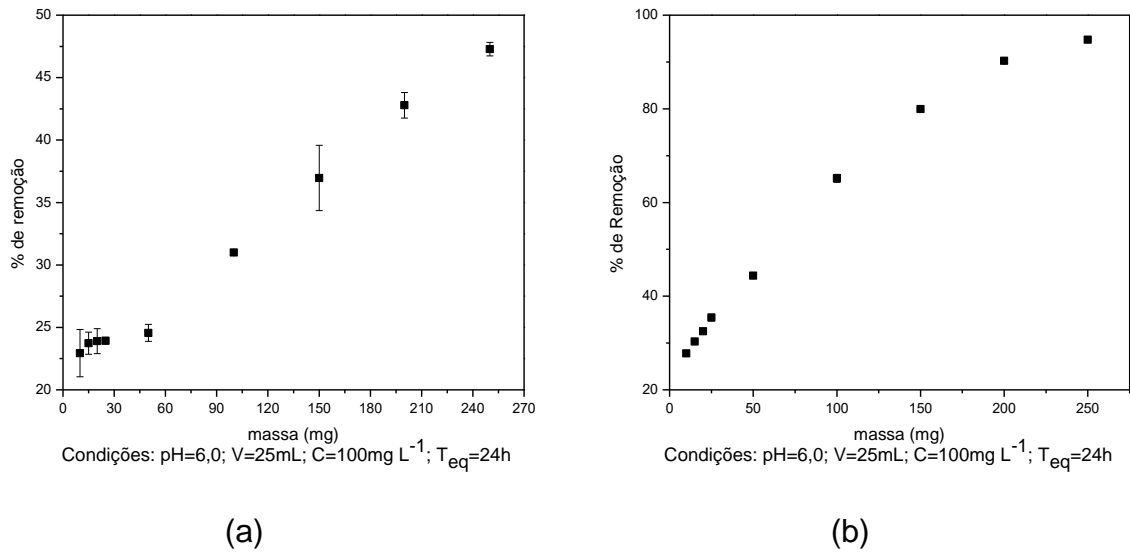


Tabela 4. 4 - Estudo da variação da massa do processo de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT.

Massa (mg)	Adsorventes			
	JIN		JQT	
	Cobre(II)	Níquel(II)	Cobre(II)	Níquel(II)
10	33,6%±1,07	22,9%±1,88	31,5%±1,10	27,8%±0,62
15	33,5%±2,22	23,7%±0,88	32,6%±0,70	30,3%±0,16
20	34,2%±2,36	23,8%±1,00	35,2%±0,95	32,5%±0,20
25	37,8%±2,30	23,9%±0,26	39,6%±0,35	35,4%±0,71
50	42,8%±0,83	24,5%±0,67	51,8%±3,10	44,4%±0,16
100	49,4%±0,47	31,0%±0,13	77,6%±0,55	65,2%±0,86
150	62,6%±0,41	37,0%±2,61	86,3%±0,70	80,0%±0,50
200	62,4%±1,40	42,8%±1,02	88,3%±0,17	90,3%±0,40
250	70,7%±1,87	47,2%±0,54	88,6%±0,08	94,7%±0,25

Analisando a Figura 4.13 (a) e (b) e Tabela 4.4 observa-se que em 10mg a remoção dos íons cobre(II) foram de 33,6% e 31,5% em JIN e JQT, respectivamente. Em 250 mg verificou uma adsorção de 70,7% e 88,6%, respectivamente, em JIN e JQT. Também pode-se constatar que na faixa de 10 a 25mg ocorreu uma pequena variação na porcentagem de remoção dos íons cobre(II) independente do adsorvente considerado. Nota-se que a adsorção dos íons cobre(II) em JQT é significativamente maior que para o JIN, sugerindo assim, que o material modificado possui maior eficiência na remoção dos íons de cobre(II).

Pela Figura 4.14 (a) e (b) e Tabela 4.4 observa-se que com o aumento da quantidade de adsorvente ocorre um aumento na remoção de íons níquel(II), sendo que a maior remoção ocorreu em 250 mg. Nessa quantidade de adsorvente nota-se uma remoção de íons níquel(II) de 47,3% e 94,8%, respectivamente, em JIN e JQT.

Ao compararmos adsorção dos íons cobre(II) com os íons níquel(II) nos adsorventes (JIN e JQT), observa-se que independente da quantidade de massa estudada a remoção dos íons de cobre(II) apresentou-se melhor. Isto sugere que os adsorventes (JIN e JQT) têm maior afinidade pelos íons de cobre(II).

A massa escolhida para dar continuidade aos estudos de adsorção dos íons cobre(II) em JIN foi de 250 mg, devido à quantidade de metal removido ser maior nesta quantidade e por se ter massa suficiente para estudos futuros. Nos estudos de adsorção dos íons de cobre(II) em JQT, escolheu massa de 150 mg, pois não havia massa suficiente deste adsorvente para continuação dos estudos posteriores, e pelo fato que a adsorção máxima obtida nesta massa (150 mg) não difere muito da de 250 mg. Porém, é importante ressaltar que estas quantidades de massas escolhidas para JIN e JQT apresentou problemas de homogenização, pois o volume utilizado foi pequeno (25 mL da solução de íon metálico) frente à massa do adsorvente. Assim, resolveu-se também fazer estudos de adsorção utilizando 25 mg dos adsorventes e comparar os resultados.

No Quadro 3 é mostrado a quantidade de massa ótima no processo de adsorção dos íons de cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais. Observa-se que as faixas de massa estudadas por diversos pesquisadores variou de 10 a 2500 mg para adsorção dos íons cobre(II) e de 20 a 4000 para os íons níquel(II) (Quadro 3). Estes resultados mostram que as quantidades de massa utilizada neste trabalho (m = 25 mg), (150 mg) e (250 mg) para os íons cobre(II) e níquel(II) estão de acordo as da literatura.

Quadro 3 – Quantidade de massa ótima encontrado na literatura na adsorção de íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais.

Metal	Adsorvente	Massa ótima	Autores
Cobre(II)	Casca de laranja modificada	m = 100mg	(FENG; GUO, 2012b).
	Bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente	m = 20mg	(HOMAGAI; GHIMIRE; INOUE, 2010)
	Casca de castanha de caju	m = 300mg	(SENTHILKUMAR et al., 2011)
	Gambir ( <i>Uncaria gambir</i> )	m = 300mg	(TONG; KASSIM; AZRAA, 2011)
	Serragem de bambu	m = 10 e 25mg	(ZHAO et al., 2012)
	Cascas de Jatobá in natura ( <i>Hymenaea courbanil</i> )	m = 2500mg	(LIMA; BORGES; GOMES, 2014)
	Cascas de Jatobá in natura ( <i>Hymenaea stignocarpa</i> )	m = 25 e 250mg	Neste trabalho
	Cascas de Jatobá quimicamente tratado	m = 25 e 150mg	Neste trabalho
Níquel(II)	Casca de laranja modificada	m = 100mg	(FENG; GUO, 2012b).
	Bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente	m = 20mg	(HOMAGAI; GHIMIRE; INOUE, 2010)
	Cascas de Jatobá in natura ( <i>Hymenaea courbanil</i> )	m = 4000mg	(LIMA; BORGES; GOMES, 2014)
	Cascas de Jatobá-do-cerrado in natura ( <i>Hymenaea stignocarpa</i> )	m = 25 e 250mg	Neste trabalho
		Cascas de Jatobá quimicamente tratado	m = 25 e 150mg



### 4.2.3 Equilíbrio de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT: isotermas de adsorção

Foram aplicadas neste trabalho as isotermas linearizadas de Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Na Tabela 4.5 estão os valores dos parâmetros obtidos no equilíbrio, das isotermas lineares de Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o processo de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT. Os gráficos referentes às isotermas estão representados no Apêndice I.

A capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) observada para os íons cobre(II), a 250 mg de JIN e 150 mg de JQT foi de  $13,34\pm 1,66$  e  $26,97\pm 3,33$  mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Com 25mg de JIN e JQT, observou-se valores de  $q_{m\acute{a}x}$  iguais a  $33,78\pm 2,30$  e  $35,46\pm 1,60$  mg g<sup>-1</sup>. Assim, verifica-se que ao utilizar 25mg foram obtidos valores maiores de  $q_{m\acute{a}x}$ , mostrando que a utilização de uma menor quantidade de massa favorece o aumento da capacidade de adsorção dos íons de cobre(II) nos adsorventes. Como mencionado no item 4.2.2, uma menor quantidade de massa, favorece a homogeneização do sistema, levando a uma maior eficiência no processo adsortivo, baixo custo operacional, e a uma diminuição na geração de resíduos sólidos. Para a adsorção dos íons níquel(II) em 25mg dos adsorventes mostraram que o  $q_{m\acute{a}x}$  foi de  $16,78\pm 2,16$  e  $17,86\pm 0,50$  mgg<sup>-1</sup> em JIN e JQT, respectivamente.

Os resultados utilizando uma massa de 25mg mostram que os adsorventes apresentam maior afinidade pelos íons cobre(II) do que pelos íons níquel(II). Nota-se que os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  observados no processo de adsorção com JQT apresentou-se um pouco maior que para o JIN, porém este valor maior não é significativo.

Tabela 4. 5 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich(D-R) para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT à 25°C.

Isoterma	Parâmetro	Adsorvente/ Adsorvato/ massa					
		JIN/cobre(II)/ 250mg	JQT/cobre(II)/ 150mg	JIN/cobre(II)/ 25mg	JQT/cobre(II)/ 25mg	JIN/níquel(II)/ 25mg	JQT/níquel(II)/ 25mg
Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	13,34±1,66	26,97±3,33	33,78±2,30	35,46±1,60	16,78±2,16	17,86±0,50
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,04±0,009	0,14±0,02	0,07±0,02	0,35±0,04	0,09±0,02	0,73±0,30
	$R_L$	0,20±0,04	0,06±0,009	0,12±0,03	0,02±0,003	0,13±0,03	0,02±0,01
	$R^2$	0,916	0,917	0,970	0,985	0,924	0,996
Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	0,66±0,12	3,50±0,18	7,02±1,70	9,71±0,17	2,77±0,45	9,96±0,30
	1/n	0,72±0,06	0,73±0,03	0,34±0,06	0,34±0,008	0,43±0,06	0,15±0,01
	n	1,40±0,10	1,36±0,06	2,94±0,60	2,94±0,07	2,32±0,37	6,55±0,45
	$R^2$	0,960	0,986	0,790	0,995	0,890	0,976
Temkin	$K_T(\text{L g}^{-1})$	0,62±0,06	1,42±0,05	0,86±0,30	2,72±0,61	0,83±0,30	97,13±15,04
	$B_T$	2,33±0,09	5,85±0,17	7,08±0,67	6,66±0,68	3,70±0,66	2,10±0,14
	$b_T(\text{J mol}^{-1})$	1063,33±43,0	423,52±12,61	350,94±33,20	371,66±38,42	672,46±125,93	1179,80±79,06
	$R^2$	0,990	0,994	0,940	0,931	0,856	0,978
Dubini- Radushkevich (D-R)	$\beta$	2,66±5,17	$7,21 \cdot 10^{-7} \pm 6,00$	$3,40 \cdot 10^{-6} \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-7} \pm 1,16 \cdot 10^{-7}$	$5,64 \cdot 10^{-6} \pm 5,12 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-7} \pm 5,3 \cdot 10^{-8}$
	$E(\text{k J mol}^{-1})$	0,43±0,07	0,83±0,31	0,38±0,66	1,30±0,30	0,30±0,01	1,13±0,08
	$R^2$	0,810	0,960	0,545	0,444	0,960	0,912

Da isoterma de Langmüir pode-se obter o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) o qual indica se o processo de adsorção é favorável ou não. Valores de  $R_L > 1$  indicam que o processo é desfavorável,  $R_L = 1$  indica uma isoterma linear,  $0 < R_L < 1$  indica que o processo é favorável e  $R_L = 0$  indica que o processo é irreversível (ONG et al., 2009), sendo que quanto mais próximo de 0, mais favorável é o processo adsorptivo (YAN et al., 2011). Os valores de  $R_L$  obtidos nos processos de adsorção com os íons metálicos (cobre(II) e níquel(II)) em ambos adsorventes, são todos menores que 1 e maiores que zero, indicando que o processo adsorptivo é favorável.

Outra maneira de avaliar se o processo de adsorção é favorável ou não, é observando o parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich, sendo em valores de  $n$  igual a 1 o processo de adsorção é linear, valores menores que 1 o processo é químico e favorável para todo o intervalo de concentração estudada, porém, para valores maiores que 1 o processo é físico e favorável para uma faixa de concentração elevada, mas desfavorável para baixas concentrações (AL-DEGS et al., 2006; CRINI et al., 2007). Os valores  $n$  encontrados neste trabalho para a adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) foram maiores que 1, sugerindo que o processo é físico, e favorável a uma concentração elevada, mas desfavorável em concentrações menores (TONG; KASSIM; AZRAA, 2011).

A constante de Temkin ( $K_T$ ) é um valor correspondente ao grau de afinidade do adsorvato com o adsorvente, durante o processo de adsorção, no entanto, quanto maior for o valor desta constante, maior é a afinidade e o calor de adsorção (OFOMAJA, 2010). Neste trabalho os processos de adsorção no equilíbrio seguem-se a uma ordem crescente de afinidade em: cobre(II) em JIN 250 mg > níquel(II) em JIN 25 mg > cobre(II) em JIN 25 mg > íons cobre(II) em JQT 150mg > cobre(II) em JQT 25 mg > níquel(II) em JQT 25mg.

Neste trabalho, o maior valor do calor de adsorção ( $b_T$ ), ocorreu com íons níquel(II) em JQT (25 mg), sugerindo que neste processo de adsorção, houve uma maior afinidade entre o adsorvente e o íon metálico, pois, quanto maior afinidade, maior é o calor de adsorção (OFOMAJA, 2010).

Pelo valor da constante  $\beta$  obtida da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), obtém-se a energia de adsorção ( $E$ ) (equação 1.12), e a noção sobre o mecanismo de adsorção. Para valores de  $E$  entre 8 e 16 KJ mol<sup>-1</sup> o processo é de natureza

química ou de troca iônica, enquanto para valores de  $E$  menores que  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  o processo é de natureza física (SINGH; SHUKLA, 2017). Os valores de  $(E)$  nos processos de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT foram todos menores que  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sugerindo então, que o mecanismo de adsorção é de natureza física (SINGH; SHUKLA, 2017).

Os dados experimentais no processo de adsorção dos íons cobre(II) em JIN (250 mg) e JQT (25 e 150 mg) foram melhores descritos pelo modelo de Freundlich, uma vez que este modelo apresentou maiores valores de coeficientes de correlação do que os obtidos pelo modelo de Langmüir. Este fato sugere que o processo de adsorção ocorre em multicamadas. No entanto, para os íons cobre(II) e níquel(II) em 25 mg de JIN ou JQT os dados experimentais ajustaram ao modelo de Langmüir, predizendo então, que o processo de adsorção ocorreu em monocamadas.

No Quadro 4 são mostrados os valores de  $(q_{\text{máx}})$  obtidos para os íons cobre(II) e níquel(II) utilizando vários adsorventes naturais por diferentes pesquisadores. Os valores de  $q_{\text{máx}}$  observados na adsorção dos íons cobre(II) em diferentes adsorventes naturais variou de 4,30 a  $70,73 \text{ mg g}^{-1}$ , sugerindo que estes adsorventes possuem afinidade com os íons cobre(II). E para os íons níquel(II), variou de 2,50 a  $52,00 \text{ mg g}^{-1}$ . Neste trabalho foram observados valores de  $13,34 \pm 1,66$ ,  $26,97 \pm 3,33$ ,  $33,78 \pm 2,30$ ,  $35,46 \pm 1,60 \text{ mg g}^{-1}$  e  $16,78 \pm 2,16$ ,  $17,86 \pm 0,50$  para os íons cobre(II) e níquel(II), respectivamente. Estes resultados mostram que os íons níquel(II) apresentam afinidade com os adsorventes naturais, porém, ao compararmos com a literatura, é observado que esta afinidade não é tão significativa aos dos íons cobre(II). Importante ressaltar que isto depende do material.

Quadro 4 - Valores da capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) para os íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais obtidos por diversos pesquisadores.

Metal	Adsorvente	pH	Isoterma	Isoterma Não	Autores
			Linear	Linear	
			$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
Cobre(II)	Casca de laranja <i>in natura</i>		44,28	----	(FENG; GUO, 2012b)
	Casca de laranja modificada		70,73	----	
	Palha de trigo		4,30	----	(GORGIEVSKI et al., 2013)
	Serragem de madeira de bordo	4,0	8,24	----	(RAHMAN; ISLAM, 2009)
		6,0	9,19		
		8,0	5,49		
	Casca de castanha de caju	5,0	20,00	----	(SENTHILKUMAR et al., 2011)
	Extrato de Gambir quimicamente modificado ( <i>Uncaria Gambir</i> )	5,0	6,65	----	(TONG; KASSIM; AZRAA, 2011)
	Palha de cevada <i>in natura</i>	6,0-7,0	4,64	----	(PEHLIVAN; ALTUN; PARLAYICI, 2012)
	Palha de cevada modificada	6,0-7,0	31,71	----	
Casca de JIN	5,5	13,47	13,35	Neste trabalho	
		27,24	30,75		
		33,88	33,96		
JQT	5,5	35,51	40,53		
Níquel(II)	Palha de trigo		2,50	----	(GORGIEVSKI et al., 2013)
	Cascas de Romã ( <i>Punica granatum</i> )	5,5-6,5	52,00	----	(BHATNAGAR; MINOCHA, 2010)
	Cascas de lima ( <i>Citrus limetta</i> )	6,0	27,78	27,07	(SINGH; SHUKLA, 2017)
	Casca de castanha de caju	5,0	18,86	----	(KUMAR et al., 2011)
	Casca de Moringa oleifera ( <i>Moringa oleifera</i> )	6,0	26,84	----	(REDDY et al., 2011)
	Casca de JIN	6,0	16,96	16,13	Neste trabalho
JQT			17,87	17,43	

Foram construídas as isotermas de Langmüir e Freundlich não linearizadas, os resultados são mostrados na Tabela 4.6. Os gráficos referentes às isotermas são mostrados no Apêndice I. Este tratamento de dados foi aplicado a fim de verificarem em qual modelo matemático os resultados se apresentam melhor.

Os valores de  $R_L$  obtidos no tratamento de dados não linear mostraram-se menores que 1 e maiores que zero, indicando que o processo de adsorção também é favorável.

No tratamento não linear, os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  observado para os íons cobre(II), a 250 mg de JIN e 150 mg de JQT foi de  $13,35\pm 1,24$  e  $30,75\pm 2,94$  mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Com 25mg de JIN e JQT, observou-se valores de  $q_{m\acute{a}x}$  iguais a  $33,96\pm 2,30$  e  $40,53\pm 3,56$  mg g<sup>-1</sup>. Verifica-se que, neste tratamento de dados, ao utilizar 25mg os valores  $q_{m\acute{a}x}$ , se mostraram também maiores, como mencionado no item 4.2.2, uma menor quantidade de massa, favorece a homogenização do sistema, levando a uma maior eficiência no processo adsorativo. Fato também observado no tratamento linear. Para a adsorção dos íons níquel(II) em 25mg dos adsorventes os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  foram de  $16,13\pm 2,07$  e  $17,43\pm 0,52$  mgg<sup>-1</sup> em JIN e JQT, respectivamente.

Tabela 4. 6 - Parâmetros obtidos das isotermas não linearizadas de Langmüir e Freundlich para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT à 25°C.

Isoterma	Parâmetro	Adsorvente/ Adsorvato/ massa					
		JIN/cobre(II)/ 250mg	JQT/cobre(II)/ 150mg	JIN/cobre(II)/ 25mg	JQT/cobre(II)/ 25mg	JIN/níquel(II)/ 25mg	JQT/níquel(II)/ 25mg
Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	13,35±1,24	30,75±2,94	33,96±2,30	40,53±3,56	16,13±2,07	17,43±0,52
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,04±6,4.10 <sup>-3</sup>	0,11±0,017	0,07±0,01	0,12±0,02	0,10±0,02	0,87±0,12
	$R_L$	0,20±0,02	0,08±0,01	0,12±0,02	0,07±0,01	0,12±0,04	0,01±0,002
	$R^2$	0,996	0,994	0,951	0,900	0,886	0,950
Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	0,66±0,10	3,50±0,22	6,70±1,45	10,00±0,14	2,95±0,50	9,96±0,30
	1/n	0,73±0,05	0,73±0,02	0,35±0,06	0,32±0,005	0,40±0,04	0,15±0,01
	n	1,37±0,100	1,37±0,07	2,85±0,50	3,08±0,05	2,53±0,45	6,60±0,46
	$R^2$	0,989	0,987	0,875	0,998	0,796	0,976

#### 4.2.3.1 Isotermas variando a temperatura

Na Tabela 4.7 estão os parâmetros obtidos no equilíbrio, das isotermas lineares de Langmüir e Freundlich para o processo de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT em diferentes temperaturas (25, 35, e 45 °C). Os gráficos referentes às isotermas encontrar-se no Apêndice II. A partir do estudo do efeito de temperatura nas isotermas é observado que, em geral, com o aumento da temperatura há um aumento nos valores de  $q_{máx}$ , porém em alguns casos este aumento não é significativo.



Tabela 4. 7 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Langmüir e Freundlich para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT em diferentes temperaturas.

Adsorvato	Adsorvente	Isoterma	Parâmetro	Temperatura (°C)		
				25	35	45
Cobre(II)	JIN	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	33,78±2,30	30,30±5,22	37,73±2,43
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,07±0,01	0,09±0,03	0,05±8.10 <sup>-3</sup>
			$R_L$	0,12±0,07	0,10±0,03	0,16±0,02
			$R^2$	0,970	0,854	0,976
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	7,02±1,70	4,82±0,05	4,16±0,30
			1/n	0,34±0,06	0,46±9.10 <sup>-3</sup>	0,47±0,02
			n	2,94±0,60	2,17±0,04	2,12±0,09
			$R^2$	0,790	0,997	0,988
	JQT	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	35,46±1,60	40,30±1,02	43,20±1,50
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,35±0,02	0,15±0,01	0,09±8.10 <sup>-3</sup>
			$R_L$	0,03±0,006	0,07±4.10 <sup>-3</sup>	0,10±8.10 <sup>-3</sup>
			$R^2$	0,985	0,996	0,993
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	9,71±0,17	12,42±0,86	7,20±0,70
			1/n	0,34±0,008	0,30±0,02	0,42±0,04
			n	2,94±0,07	3,50±0,31	2,37±0,21
			$R^2$	0,995	0,961	0,952
Níquel(II)	JIN	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	16,78±2,16	17,95±0,70	19,11±2,61
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,09±0,01	0,27±0,30	0,08±0,05
			$R_L$	0,13±0,01	0,04±0,38	0,11±0,08
			$R^2$	0,924	0,990	0,886
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	2,77±0,45	9,50±2,91	3,55±1,10
			1/n	0,43±0,06	0,14±0,07	0,37±0,08
			n	2,32±0,37	7,04±5,26	2,70±0,66
			$R^2$	0,890	0,277	0,718
	JQT	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	17,86±0,50	24,40±0,40	23,96±0,61
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,73±0,30	2,53±1,73	0,50±0,13
			$R_L$	0,02±0,01	4,6.10 <sup>-3</sup> ±6.10 <sup>-3</sup>	0,02±6.10 <sup>-3</sup>
			$R^2$	0,996	0,998	0,996
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	9,96±0,30	19,22±2,02	9,52±0,21
			1/n	0,15±0,01	0,06±0,03	0,24±0,01
			n	6,55±0,45	15,10±10,25	4,20±0,17
			$R^2$	0,976	0,307	0,990

Foram também construídas, as isotermas não linearizadas de Langmüir e Freundlich e os resultados são mostrados na Tabela 4.8. Também para este caso é notado que, em geral, com o aumento da temperatura ocorre um aumento nos

valores de  $q_{m\acute{a}x}$ , porém, em alguns casos, este aumento também não é significativo como observado nas isotermas linearizadas.

Tabela 4. 8 - Parâmetros obtidos das isotermas não linearizadas de Langmüir, Freundlich para o processo de adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT em diferentes temperaturas.

Adsorvato	Adsorvente	Isoterma	Parâmetro	Temperatura (°C)		
				25	35	45
Cobre(II)	JIN	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	33,96±2,30	26,80±3,15	37,56±2,73
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,07±0,01	0,14±0,02	0,04±7.10 <sup>-3</sup>
			$R_L$	0,12±0,07	0,07±0,01	0,17±0,02
			$R^2$	0,951	0,911	0,970
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	6,70±1,45	4,82±0,05	4,20±0,33
			1/n	0,36±2,85	0,46±0,01	0,47±0,02
			n	2,85±0,50	2,17±0,04	2,13±0,10
			$R^2$	0,875	0,994	0,986
	JQT	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	40,53±3,56	37,94±1,32	41,00±1,84
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,12±0,02	0,18±0,02	0,10±8.10 <sup>-3</sup>
			$R_L$	0,07±0,12	0,06±6.10 <sup>-3</sup>	0,08±6.10 <sup>-3</sup>
			$R^2$	0,900	0,976	0,988
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	10,00±0,14	12,40±0,84	7,10±0,64
			1/n	0,32±3,08	0,30±0,02	0,42±0,03
			n	3,08±0,05	3,50±0,30	2,37±0,20
			$R^2$	0,998	0,963	0,942
Níquel(II)	JIN	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	16,13±2,07	18,00±0,50	18,07±3,52
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,10±0,02	0,27±0,11	0,08±0,05
			$R_L$	0,13±0,10	0,04±0,02	0,12±0,10
			$R^2$	0,886	0,714	0,583
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	2,95±0,50	8,54±2,21	3,35±1,05
			1/n	0,40±2,53	0,16±0,07	0,40±0,10
			n	2,53±0,45	5,97±2,27	2,62±0,62
			$R^2$	0,796	0,586	0,745
	JQT	Langmüir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	17,43±0,52	25,11±1,21	23,40±0,84
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,87±0,12	1,07±0,46	0,54±0,04
			$R_L$	0,02±0,87	0,01±6.10 <sup>-3</sup>	0,02±2.10 <sup>-3</sup>
			$R^2$	0,950	0,551	0,974
		Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	9,96±0,30	17,42±2,30	9,52±0,22
			1/n	0,15±6,58	0,09±0,05	0,24±0,01
			n	6,60±0,46	10,70±4,66	4,20±0,17
			$R^2$	0,976	0,420	0,986

Os resultados de  $q_{\text{máx}}$  obtidos das isotermas de Langmüir linear e não linear sugere que, em geral, a temperatura não influencia significativamente no processo de adsorção dos íons níquel(II), mas tem uma ligeira influência na adsorção de íons cobre(II).

#### 4.2.3.2 Isotermas binárias

Na Tabela 4.9 estão os parâmetros obtidos no equilíbrio das isotermas Langmüir e Freundlich na forma linear e não linear para o processo de adsorção em um sistema binário. Os gráficos referentes a estas isotermas encontrar-se no Apêndice III.

Os valores de  $q_{\text{máx}}$  no processo de adsorção dos íons metálicos em sistema binário (isotermas linear e não linear) mostrou que os adsorventes apresentam afinidade maior com os íons cobre(II) do que pelos íons de níquel(II). Também constatou-se que a afinidade pelos íons metálicos é maior quando se utiliza o adsorvente JQT do que o JIN. De fato, essas observações estão de acordo com o estudo realizado no item 4.2.5, na qual em um sistema binário os adsorventes apresentaram maior afinidade com os íons cobre(II).

Tabela 4. 9 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas e não linearizadas de Langmüir, Freundlich para o processo de adsorção binária em JIN e JQT.

Isotermas	Parâmetros	Cobre(II)		Níquel(II)		
		JIN	JQT	JIN	JQT	
Isoterma Linear	Langmüir	$q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	23,53±1,14	28,80±0,42	8,97±0,71	8,50±1,56
		$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,07±7.10 <sup>-3</sup>	0,20±0,02	0,07±0,02	0,03±0,01
		$R_L$	0,11±9.10 <sup>-3</sup>	0,04±4.10 <sup>-3</sup>	0,12±0,03	0,25±0,06
		$R^2$	0,988	0,998	0,975	0,885
	Freundlich	$K_F(\text{L g}^{-1})$	4,00±0,28	16,77±0,76	1,93±0,33	1,42±0,64
		1/n	0,37±0,02	0,11±0,01	0,31±0,04	0,33±0,10
		n	2,51±0,13	8,80±1,00	3,22±0,45	3,05±1,12
		$R^2$	0,986	0,918	0,930	0,682
Isoterma não linear	Langmüir	$q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	22,78±1,32	28,91±0,20	8,74±0,73	8,03±1,45
		$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,08±0,01	0,21±0,01	0,07±0,02	0,03±0,02
		$R_L$	0,11±0,01	0,04±2.10 <sup>-3</sup>	0,11±0,03	0,22±0,12
		$R^2$	0,964	0,990	0,877	0,580

Freundlich	$K_F$ ( $L g^{-1}$ )	4,02±0,30	16,57±0,90	1,93±0,35	1,47±0,66
	1/n	0,37±0,02	0,11±0,01	0,31±0,05	0,31±0,12
	n	2,65±0,14	8,55±1,10	3,23±0,50	3,16±1,10
	$R^2$	0,984	0,894	0,930	0,632

Realizou-se uma comparação dos resultados das isotermas binárias com as isotermas não binárias, a fim de observar as diferenças ocorridas. A seguir na Tabela 4.10, estão os valores dos parâmetros das isotermas de Langmüir e Freundlich em um sistema binário e não binário.

Observa-se que os valores de capacidade máxima de adsorção em um sistema não binário são maiores que no sistema binário. De fato, no sistema binário, a presença de vários íons metálicos interfere no processo de adsorção, devido à competição que ocorre entre eles pelos sítios ativos do adsorvente, diminuindo a capacidade de remoção (GARCÍA-MENDIETA; OLGUÍN; SOLACHE-RÍOS, 2012).

Tabela 4. 10 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Langmüir, Freundlich para o processo de adsorção não binária e binária em JIN e JQT.

Isotermas	Parâmetros	Cobre(II)		Níquel(II)		
		JIN	JQT	JIN	JQT	
Isoterma não binária	Langmüir	$q_{max}(mg g^{-1})$	33,78±2,30	35,46±1,60	16,78±2,16	17,86±0,50
		$K_L(L mg^{-1})$	0,07±0,02	0,35±0,04	0,09±0,02	0,73±0,30
		$R_L$	0,12±0,03	0,02±0,003	0,13±0,03	0,02±0,01
		$R^2$	0,970	0,985	0,924	0,996
	Freundlich	$K_F$ ( $L g^{-1}$ )	7,02±1,70	9,71±0,17	2,77±0,45	9,96±0,30
		1/n	0,34±0,06	0,34±0,008	0,43±0,06	0,15±0,01
		n	2,94±0,60	2,94±0,07	2,32±0,37	6,55±0,45
		$R^2$	0,790	0,995	0,890	0,976
Isoterma binária	Langmüir	$q_{max}(mg g^{-1})$	23,53±1,14	28,80±0,42	8,97±0,71	8,50±1,56
		$K_L(L mg^{-1})$	0,07±7.10 <sup>-3</sup>	0,20±0,02	0,07±0,02	0,03±0,01
		$R_L$	0,11±9.10 <sup>-3</sup>	0,04±4.10 <sup>-3</sup>	0,12±0,03	0,25±0,06
		$R^2$	0,988	0,998	0,975	0,885
	Freundlich	$K_F$ ( $L g^{-1}$ )	4,00±0,28	16,77±0,76	1,93±0,33	1,42±0,64
		1/n	0,37±0,02	0,11±0,01	0,31±0,04	0,33±0,10
		n	2,51±0,13	8,80±1,00	3,22±0,45	3,05±1,12
		$R^2$	0,986	0,918	0,930	0,682

#### 4.2.4 Efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons de cobre(II) e níquel(II) em Jatobá-do-cerrado *in natura* (JIN) e quimicamente tratado (JQT): Parâmetros termodinâmicos

Foram realizados os estudos do efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em JIN e JQT. As temperaturas estudadas foram 303, 313, e 323 K. Os resultados deste estudo está mostrado na Tabela 4.11. Os gráficos estão representados no Apêndice IV.

Tabela 4. 11 - Efeito da temperatura na remoção dos íons metálicos em JIN e JQT.

Adsorvente	% de Remoção dos íons cobre(II)			% de remoção dos íons níquel(II)		
	303 K	313 K	323 K	303 K	313 K	323 K
JIN	81,5%±0,16	73,8%±1,06	70,8%±0,31	83,9%±0,14	62,2%±1,20	57,3%±2,72
JQT	61,3%±2,34	42,6%±1,66	36,9%±2,43	96,9%±0,15	98,7%±0,01	99,5%±0,13

Analisando a Tabela 4.11 observa-se que a remoção dos íons metálicos pelos adsorventes diminui com aumento da temperatura, sugerindo um processo de adsorção exotérmico. Exceção a esse comportamento é a adsorção dos íons níquel(II) em JQT, na qual há um ligeiro aumento na porcentagem de remoção.

Nos estudos de equilíbrio de adsorção variando a temperatura (item 4.2.3.1) foi observado que com a elevação da temperatura, em geral, houve um aumento nos valores de  $q_{m\acute{a}x}$ , porém, em muitos casos, não significativo. Essa observação está em contradição ao que foi observado pelos dados da Tabela 4.7, exceto para o caso do íon níquel(II) em JQT. Isto pode ser devido ao fato que na construção das isotermas e no estudo do efeito da temperatura as condições experimentais foram diferentes. Nas isotermas, a concentração do íon metálico inicial variou-se de 20 a 100ppm, enquanto no estudo da temperatura foi apenas 10ppm.

Mediante a equação da reta obtida pela construção do gráfico de  $\ln(q_e/C_{eq})$  em função de  $1/T$  (Anexo IV) é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de entalpia ( $\Delta H^0$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) (Tabela 4.12).

Tabela 4. 12 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos íons metálicos em JIN e JQT.

Parâmetros termodinâmicos	Adsorvente/adsorvato			
	JIN/cobre(II)	JQT/cobre(II)	JIN/níquel(II)	JQT/níquel(II)
$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	- 24,6±2,8	- 25,1±9,3	- 74,5±18,0	69,5±0,94
$\Delta S^{\circ}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	- 68,9±9,1	- 81,8±28,9	- 251,2±59,6	258,1±3,05
$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) (303K)	- 3,6±0,07	- 0,3±10,1	1,6±36,1	- 8,7±0,01
$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) (313K)	- 3,0±0,01	- 0,5±18,4	4,1±36,7	- 11,3±0,01
$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) (323K)	- 2,3±0,1	-1,3±18,7	13,5±27,7	- 13,8±0,04

Os valores de entalpia ( $\Delta H^{\circ}$ ) observados na adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) com JIN, mostrou-se negativa, sugerindo um processo de adsorção exotérmico. Por outro lado, nota-se na adsorção dos íons níquel(II) com JQT, o valor  $\Delta H^{\circ}$  apresentou-se positivo, indicando que este processo de adsorção é de natureza endotérmica.

Os valores de entropia ( $\Delta S^{\circ}$ ) mostraram-se negativos na adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) com JIN. Isto mostra que ocorre uma diminuição de aleatoriedade na interface da solução sólida durante estes processos de adsorção. Porém, na adsorção dos íons níquel(II) utilizando JQT o valor de  $\Delta S^{\circ}$  apresenta-se positiva, demonstrando um aumento de aleatoriedade na interface da solução sólida durante o processo de adsorção.

O valor da energia de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) para o estudo dos íons cobre(II) e níquel(II) com JQT, apresentaram negativas, indicando que o processo de adsorção foi espontâneo. No entanto, na adsorção dos íons níquel(II) com JIN o processo de adsorção mostrou-se não espontâneo.

O comportamento diferente em relação a entalpia, entropia e energia de Gibbs no processo de adsorção de íons níquel(II) no adsorvente JIN em relação aos outros processos de adsorção pode estar relacionado ao modelo matemático utilizado. Ou seja, o modelo utilizado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos pode não ser adequado para adsorventes lignocelulósicos. O valor do módulo da energia de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) permite indicar se o processo é químico ou físico. O processo será fisissorção se  $\Delta G^{\circ} < 20$  kJ mol<sup>-1</sup>, fisissorção juntamente com quimissorção se  $\Delta G^{\circ} = 20$  a 80 kJ mol<sup>-1</sup>; quimissorção se os valores de  $\Delta G^{\circ}$  são

superiores a  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  (SÖLENER et al., 2008). Os valores da energia de Gibbs na adsorção dos íons cobre(II) e de níquel(II) para JIN ou JQT são todos menores de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sugerindo que o processo de adsorção é natureza física. Estes resultados são confirmados pelos parâmetros de  $n$  da isoterma de Freundlich e pela energia de adsorção da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R).

No Quadro 5 são mostrados os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos por diversos pesquisadores em processos de adsorção de íons cobre(II) e de níquel(II) para diferentes adsorventes naturais.



Quadro 5 – Valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais obtidos na literatura.

Adsorvente	Íons de cobre(II)				Referências	Adsorvente	Íons de níquel(II)				
	$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )				$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		Referências
Cascas de banana	0,057	-24,4	303	-6,945	(HOSSAIN et al., 2012)	Cascas de Laranja vermelha	62,52	276, 19	293	-18,35	(TORAB-MOSTAEDI et al., 2013)
			313	-6,268					303	-21,10	
			323	-5,521					313	-23,86	
			343	-4,626					323	-26,63	
Cascas de Jatobá <i>in natura</i> ( <i>Hymenaea Courbanil</i> )	-18,08	0,03	303	-27,04	(LIMA; BORGES; GOMES, 2014)	Casca de laranja	-10,918	-13,525	298	2,168	(FERDA GÖNEN; SELEN SERIN, 2012)
			313	-27,53					303	2,387	
			323	-27,63					308	2,607	
Folhas de azeitona	18,14	68,95	293	2,07	(M. AWWAD; M. FARHAN, 2012)	Casca de mandioca	46,584	0,162	313	2,827	(KURNIAWA N et al., 2011)
			303	-2,52					323	3,266	
			313	-3,46					303	-2,738	
Bagasso de cocô	85,05	0,357	301	-22,14	(SOUSA NETO et al., 2011)	Vagem de feijão-guandu ( <i>Cajanus cajan</i> )	19,21	86,96	318	-5,077	(ARAVIND et al., 2013)
			308	-25,25					313	-7947,37	
			313	25,97					323	-89,681	
			318	-28,53					303	-7163,8	
Fibra de palmeira	5,36	0,0463	299	-8,57	(OFOMAJA, 2010)	Folhas de tomate ( <i>Lycopersicu mesculentum</i> )	10,29	0,0518	303	-7,985	(GUTHA et al., 2015)
			309	-8,86					313	-7,544	
			319	-9,34					323	-6,983	
			329	-9,85					339	-10,39	
Casca de Jatobá-do-cerrado <i>in natura</i>	-29,41 e -24,56	-98,62 e -68,92	303	0,47 e -3,68	Neste trabalho	Casca de Jatobá <i>in natura</i> ( <i>Hymenaea</i>	-74,47	-251,25	303	1,65	Neste trabalho
			313	1,45 e -3,00					313	4,16	

(Hymenaea stignocarpa)			323	2,44 e - 2,30			stignocarpa)		323	6,68	
			303	-4,41 e - 0,326					303	-8,72	
Jatobá quimicamente tratado	79,73 e - 25,11	277,70 e - 81,81	313	-7,19 e - 0,491			Jatobá quimicamente tratado	69,48	258,08	313	-11,30
			323	-9,97 e - 1309,78					323	-13,88	

Analisando os resultados dos parâmetros termodinâmicos na adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) em diferentes adsorventes naturais (Quadro 5), observa-se que os valores de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) podem ser tanto positivo quanto negativo, ou seja, o processo de adsorção pode ser exotérmico ou endotérmico. O mesmo foi observado para os valores de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), indicando que a aleatoriedade na interface da solução sólida pode tanto aumentar como diminuir. Porém, no geral a energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) apresentou-se negativa, ou seja, o processo de adsorção é viável e de natureza espontânea. Essas observações também foram verificadas neste trabalho.

#### 4.2.5 Seletividade do Processo de Adsorção

Para avaliar a seletividade do JIN e JQT, foram preparadas solução de cobre(II) e níquel(II) em iguais concentrações. A seletividade foi determinada pelo coeficiente de partição ( $K_d$ ). O valor de ( $K_d$ ) ( $\text{mL g}^{-1}$ ) foi definido mediante a equação 1.16, na qual é comumente utilizado como medida da afinidade de um adsorvente com um íon específico e como indicador da seletividade do adsorvente com o íon específico na presença de uma matriz com diferentes íons.

$$K_d = \left( \frac{C_0 - C_f}{C_f} \right) \left( \frac{V}{m} \right) \quad (1.16)$$

Sendo,  $C_0$  e  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração inicial e de equilíbrio,  $V$  (mL) o volume e  $m$  (mg) a massa. O coeficiente de seletividade ( $\alpha$ ), para a ligação de um íon específico ao adsorvente na presença de diferentes íons pode ser determinada mediante a equação 1.17:

$$\alpha = \left( \frac{K_d(T)}{K_d(I)} \right) \quad (1.17)$$

Sendo,  $K_d(T)$  o valor de  $K_d$  referente aos íons cobre(II) e  $K_d(I)$  o  $K_d$  dos íons níquel(II).

Os valores de  $K_d$  e  $\alpha$  são apresentados na Tabela 4.13 para tanto JIN e JQT. Os valores de  $\alpha$  mostram que tanto em pH 5,5 e 6,0, os adsorventes são mais seletivos aos íons cobre(II).

Tabela 4. 13 - Valores dos coeficientes de partição ( $K_d$ ) e do coeficiente de seletividade ( $\alpha$ ) do processo de adsorção dos íons metálicos em sistema binário.

Adsorvente	pH	Coeficiente de partição ( $K_d$ ) ( $\text{mL g}^{-1}$ )		Coeficiente de seletividade ( $\alpha$ )
		Cobre (II)	Níquel(II)	
JIN	5,5	0,190	0,042	4,631
JQT		0,294	0,075	3,920
JIN	6,0	0,215	0,049	4,366
JQT		0,320	0,068	4,656

#### 4.2.6 Adsorção de cobre(II) e níquel(II) em efluente industrial

A fim de comparar a eficácia dos adsorventes em uma amostra real, foram realizados testes de adsorção utilizando o JIN e JQT como adsorventes no tratamento do efluente bruto e tratado de uma empresa X. O efluente industrial foi inicialmente analisado no espectrofotômetro de absorção atômica para verificar a concentração inicial dos íons cobre(II) e níquel(II) presente nas amostras. Foi verificadas concentrações de 0,136 e 0,130  $\text{mg L}^{-1}$  dos íons cobre(II) e, 4,921, 2,733  $\text{mg L}^{-1}$  dos íons níquel(II) nos efluentes bruto e tratado. Os valores de porcentagem de remoção se encontram na Tabela 4.14.

Tabela 4. 14 - Valores de % de remoção do efluente bruto de tratado utilizando JIN e JQT.

Adsorvente	Metal	Efluente bruto	Efluente tratado
JIN	Cobre(II)	27,45%	7,706%
JQT		58,08%	47,18%
JIN	Níquel(II)	77,31%	13,14%
JQT		78,97%	28,62%

Foi informado pela empresa X que eles realizam o tratamento de remoção dos metais por membranas de ultrafiltração. Ao comparar-se o tratamento utilizado pela empresa e o nosso método de adsorção, foi observado que o processo de adsorção utilizado JIN e JQT é ligeiramente mais eficiente que o método empregado pela empresa.

Verificou-se, que a quantidade dos íons metálicos removidos pelo o método da empresa foi de 4,41% de íons de cobre(II) e 44,46% de íons de níquel(II). Pelo

processo de adsorção empregando JIN e JQT, a remoção foi respectivamente de 27,45 e 58,08% de íons de cobre(II) e de 77,31% e 78,97% de íons de níquel(II)

Foi constatado também que o adsorvente JQT apresentou uma maior eficiência de remoção dos íons metálicos que o adsorvente JIN.

## CONCLUSÃO

As cascas do Jatobá-do-cerrado foram modificadas mediante o tratamento químico com adição de ácido nítrico e hidróxido de sódio, conforme confirmado por espectroscopia de infravermelho. Pela análise de espectroscopia na região do infravermelho, conseguiu-se observar mudanças nos deslocamentos das bandas de O-H, C=O, C-O e -CH<sub>2</sub>- nas amostras de JIN e JQT. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os adsorventes apresentam morfologia heterogênea. Os difratogramas mostraram que as amostras de JIN e JQT possuem aspecto cristalino amorfo. O estudo do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) mostrou que o pH<sub>pcz</sub> do JIN e JQT é 5,4 e 6,4, respectivamente.

O pH ótimo para a adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) foi 5,5 e 6,0, respectivamente.

O estudo da massa mostrou que a melhor quantidade de adsorvente a ser utilizado na adsorção dos íons metálicos são 25 mg de JIN e JQT, 150 mg de JQT e 250 mg de JIN.

A capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) observada para os íons cobre(II), com 250 mg de JIN, 150 mg de JQT e 25 mg de JIN e JQT foram de 13,47±0,05, 27,24±0,08, 33,88±0,03 e 35,51±0,03 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  observados na remoção dos íons níquel(II) com 25 mg de JIN ou JQT foram respectivamente de 16,96±0,06 e 17,87±0,17 mg g<sup>-1</sup>.

Observou-se através do estudo de isotermas a diferentes temperaturas que os valores da capacidade máxima de adsorção aumentaram discretamente com o aumento da temperatura, sugerindo que a temperatura não afeta significativamente o processo de adsorção.

O estudo do efeito da temperatura mostrou que, em geral, o processo de adsorção, diminui com aumento da temperatura, sugerindo um comportamento exotérmico. O valor de entalpia ( $\Delta H^{\circ}$ ) observado na adsorção dos íons cobre(II) e níquel(II) com JIN mostrou-se negativa, sugerindo que o processo de adsorção é exotérmico. Na adsorção dos íons níquel(II) utilizando JQT o valor da entalpia ( $\Delta H^{\circ}$ ) mostrou-se positiva indicando assim, que o processo de adsorção é endotérmico.

Os valores dos coeficientes de seletividade ( $\alpha$ ) mostraram que tanto em pH 5,5 e 6,0 os adsorventes apresentaram seletivos aos íons cobre(II) do que em relação ao íons níquel(II).

Para todos os estudos realizados a adsorção utilizando JQT apresentou-se ligeiramente melhor, indicando que o material tratado possui uma maior capacidade de adsorção e pode ser empregado na adsorção de outros íons metálicos. Porém, a utilização do JIN se torna mais viável, porque o seu preparo não exige a utilização de solventes e também devido à grande quantidade disponível na natureza e a fácil obtenção comparado a JQT.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS, S. N. A.; ISMAIL, M. H. S.; KAMAL, M. L.; IZHAR, S. Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. **World Applied Sciences Journal**, v. 28, n. 11, p. 1518–1530, 2013.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTH, M. I.; ISSA, A. A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 40, n. 14, p. 2645–2658, 2006.
- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v.88, p. 143-152, 2003
- AMORIM, D. J.; REZENDE, H. C.; OLIVEIRA, É. L.; ALMEIDA, I. L. S.; COELHO, N. M. M.; MATOS, T. N.; ARAÚJO, C. S. T. Characterization of Pequi (. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 3, p. 616–623, 2016.
- ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal. v. 78, p. 337–343, 2002.
- ANOOP KRISHNAN, K.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10239–10247, 2011.
- ARAVIND, J.; MUTHUSAMY, S.; SUNDERRAJ, S. H.; CHANDRAN, L.; PALANISAMY, K. Pigeon pea (*Cajanus cajan*) pod as a novel eco-friendly biosorbent: a study on equilibrium and kinetics of Ni(II) biosorption. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 25, 2013.
- ATKINS P.; DE PAULA J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro-RJ. Editora LTC, 8 ed. v.2, p. 322-330, 2008.
- BANERJEE, K.; RAMESH, S. T.; R, G.; NIDHEESH, P. V; BHARATHI, K. S. A Novel Agricultural Waste Adsorbent, Watermelon Shell for the Removal of Copper from Aqueous Solutions. **Iranica Journal of Energy & Environment**, v. 3, n. 2, p. 143–156, 2012.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.
- BARROS, M. J. S.; CHAVES, M. J. L.; RODRIGUES, E. A.; QUEIROZ, Z. F.; BRAGA, R. C. Influência da agitação para remoção dos íons tóxicos manganês, ferro e zinco com polissacarídeos de *Hymeneae courbaril* em amostras sintéticas. In: VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2012, Palmas – TO. **Anais**. Palmas – TO, VII CONNEPI, 2012.
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, n. 2, p. 544–548, abr. 2010.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment — A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.



BHATTI, H. N.; BAJWA, I. I.; HANIF, M. A.; BUKHARI, I. H. Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 1, p. 218–227, 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 430. Dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente**. Brasília, 2011.

CARVALHO, P. E. R. Circular Técnica 133 – Jatobá-do-Cerrado *Hymenaea Stigonocarpa*. **Documentos: Embrapa Cerrados**. Colombo-PR, 2007.

CHEN, L.; BAI, B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO<sub>2</sub>@yeast microspheres. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 44, p. 15568–15577, 2013.

CHOWDHURY, A.; BHOWAL, A.; DATTA, S. Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for Removal of Copper ( II ) from Aqueous Solution by Onion and Garlic Skin. **Water**, v. 4, n. li, p. 37–51, 2012.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR., A. C.; TARLEY, C. R. T.; CASARIN, J.; NACKE, H.; FRANZISKOWSKI, M. A. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514–525, dez. 2014.

COELHO, T. C.; LAUS, R.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T. de; LARANJEIRA, M. C. M. Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper ( II ) ions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 468–475, 2007.

COHEN, K. O. Jatobá-do-Cerrado: composição nutricional e beneficiamento dos frutos. **Documentos: Embrapa Cerrados**. Planaltina, Distrito Federal, 2010.

COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. Resources, Conservation and Recycling Nickel recovery / removal from industrial wastes : A review. **“Resources, Conservation & Recycling”**, v. 73, p. 229–238, 2013.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007.

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

DAHRI, M. K.; KOOH, M. R. R.; LIM, L. B. L. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1434–1444, 2014.

DEFAVARI, G. R.; TARAZI, R.; MORENO, M. A.; FERRAZ, E. M.; GANDARA, F. B.; KAGEYAMA, P. Y. Estrutura genética espacial intrapopulacional de *Hymenaea stigonocarpa* Mart. Ex Hayne na Estação Ecológica de Itirapina, SP. **Scientia Forestalis**, v. 37, p. 89-98, 2009.

- DELLE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants . A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 188–432, 2001.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials : A review. v. 157, p. 220–229, 2008.
- DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D. Surface and sorption properties of active - carbons. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, v. 4, n. 4, p. 531–538, 1955.
- ELLINGSEN, D. G.; MØLLER, L. B.; AASETH, J. Copper. In: **Handbook on the Toxicology of Metals**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 765–786.
- FENG, N. C.; GUO, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 5, p. 1224–1231, 2012a.
- FENG, N. C.; GUO, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 5, p. 1224–1231, 2012b.
- FERDA GÖNEN; SELEN SERIN, D. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. **AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY**, v. 11, n. 5, p. 1250–1258, 16 jan. 2012.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. de C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 623–638, 2009.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- GARCÍA-MENDIETA, A.; OLGUÍN, M. T.; SOLACHE-RÍOS, M. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron-manganese from aqueous systems. **Desalination**, v. 284, p. 167–174, 2012.
- GEROLA, G. P.; BOAS, N. V.; CAETANO, J.; TARLEY, C. R. T.; GONÇALVES, A. C.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of passion fruit skin by-product as Lead(II) Ion biosorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 2, 2013.
- GHAEE, A.; SHARIATY-NIASSAR, M.; BARZIN, J.; ZARGHAN, A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 19, p. 7732–7743, 2012.
- GORGIEVSKI, M.; BOŽIĆ, D.; STANKOVIĆ, V.; ŠTRBAC, N.; ŠERBULA, S. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions biosorption using wheat straw. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 113–122, set. 2013.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. "Adsorption, Surface Area and Porosity". 1.ed. London and New York: **Academic Press**, 1962.
- GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 125–131,

2011.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, n. 1, p. 87–93, 2007.

GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SHARMA, S.; AGARWAL, S.; SINGH, P. Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 343–352, 2013.

GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. de; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 922–929, 2008.

GUTHA, Y.; MUNAGAPATI, V. S.; NAUSHAD, M.; ABBURI, K. Removal of Ni(II) from aqueous solution by *Lycopersicon esculentum* (Tomato) leaf powder as a low-cost biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 1, p. 200–208, 3 abr. 2015.

HARMITA, H.; KARTHIKEYAN, K. G.; PAN, X. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6183–6191, 2009.

HASSAN, H. Z.; MOHAMAD, A. A. A review on solar-powered closed physisorption cooling systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2516–2538, 2012.

HE, X.; ZHANG, Y.; SHEN, M.; TIAN, Y.; ZHENG, K.; ZENG, G. Vermicompost as a natural adsorbent: evaluation of simultaneous metals (Pb, Cd) and tetracycline adsorption by sewage sludge-derived vermicompost. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 9, p. 8375–8384, 8 mar. 2017.

HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 2067–2069, mar. 2010.

HOSSAIN, M. a; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. Biosorption of Cu (II) from water by banana peel based biosorbent: experiments and models of adsorption and desorption. **Journal of Water Sustainability**, v. 2, n. 1, p. 87–104, 2012.

JIMÉNEZ-CEDILLO, M. J.; OLGUÍN, M. T.; FALL, C.; COLIN-CRUZ, A. As ( III ) and As ( V ) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* ( parsley ). **Journal of Environmental Management**, v. 117, p. 242–252, 2013.

KARNITZ, O. J.; GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. de; GIL, L. Frédéric. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 643–650, jan. 2009.

KHAN, A.; BADSHAH, S.; AIROLDI, C. Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 159–166, 2011.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S. D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 122–131, fev. 2011.

KURNIAWAN, A.; KOSASIH, A. N.; FEBRIANTO, J.; JU, Y.-H.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 158–166, ago. 2011.

KURNIAWAN, T. A.; BABEL, S. A Research Study on Cr ( VI ) Removal from Contaminated Wastewater Using Low-Cost Adsorbents and Commercial Activated Carbon 9-018 ( P ). v. 18, n. February, 2003.

LAUS, R.; DE FÁVERE, V. T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8769–8776, 2011.

LEE, L. Y.; LEE, X. J.; CHIA, P. C.; TAN, K. W.; GAN, S. Utilisation of Cymbopogon citratus (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1764–1772, 2014.

LIMA, L. H. S.; BORGES, S. S. S.; GOMES, M. das G. Uso de cascas de Jatoba para remoção metálica. **Química: ciências, tecnologia e sociedade**, v. 3, n. 1, p. 44–55, 2014.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. Adsorption of Hg 2 + and Cd 2 + by ethylenediamine modified peanut shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 335–339, 2010.

LOW, L. W.; TENG, T. T.; AHMAD, A.; MORAD, N.; WONG, Y. S. A novel pretreatment method of lignocellulosic material as adsorbent and kinetic study of dye waste adsorption. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 218, n. 1–4, p. 293–306, 2011.

M. AWWAD, A.; M. FARHAN, A. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder. **American Journal of Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 238–244, 31 ago. 2012.

MADRID, Y.; CÁMARA, C. Biological substrates for metal preconcentration and speciation. **trends in analytical chemistry**, v. 16, n. 1, p. 36–44, 1997.

MARQUES, T. L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. M.; COELHO, N. M. M. Removal of Ni(II) from aqueous solution using Moringa oleifera seeds as a bioadsorbent. **Water Science & Technology**, v. 65, n. 8, p. 1435, mar. 2012.

MEITEI, M. D.; PRASAD, M. N. V. Lead (II) and cadmium (II) biosorption on Spirodela polyrhiza (L.) Schleiden biomass. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 200–207, set. 2013.

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES, 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, & Soil Pollution**, v. 224, n. 3, p. 1383, 8 mar. 2013.

MISHRA, V.; BALOMAJUMDER, C.; AGARWAL, V. K. Kinetics , Mechanistic and

Thermodynamics of Zn ( II ) Ion Sorption : A Modeling Approach. **CLEAR-Soil Air Water**, v. 40, n. 7, p. 718–727, 2012.

NASHINE, A. L.; TEMBHURKAR, A. R. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on coconut (*Cocos nucifera* L.) fiber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3267–3273, 2016.

OFOMAJA, A. E. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 7, p. 1491–1499, jul. 2010.

ONG, S.-T.; TAY, E. H.; HA, S.-T.; LEE, W. N.; KENG, P.-S. Equilibrium and continuous flow studies on the sorption of Congo Red using ethylenediamine modified rice hulls. **International Journal of Physical Sciences**, v. 4, n. 11, p. 683–690, 2009.

OSMAN, H. E.; BADWY, R. K.; AHMAD, H. F. Usage of Some Agricultural By-products in the Removal of Some Heavy Metals from Industrial Wastewater. **Journal of Phytology**, v. 2, n. 3, p. 51–62, 2010.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; PARLAYICI, Ş. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2229–2234, dez. 2012.

RAHATE, M.; DESHMUKH, P.; LABHASETWAR, P.; SHUKLA, S.; RAHATE, M.; DESHMUKH, P.; LABHASETWAR, P.; SHUKLA, S.; MHAISALKAR, V. Low Cost Efficient Treatment for Contaminated Water To cite this version : Low Cost Efficient Treatment for Contaminated Water. 2013.

RAHMAN, M. S.; ISLAM, M. R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 273–280, 1 jul. 2009.

REDDY, D. H. K.; RAMANA, D. K. V.; SESHIAH, K.; REDDY, A. V. R. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v. 268, n. 1–3, p. 150–157, mar. 2011.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. v. 264, p. 307–312, 2003.

SALNIKOW, K.; ZHITKOVICH, A. Genetic and epigenetic mechanisms in metal carcinogenesis and cocarcinogenesis: Nickel, arsenic, and chromium. **Chemical Research in Toxicology**, v. 21, n. 1, p. 28–44, 2008.

SEN, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

SENTHILKUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; SATHYASELVABALA, V.; KIRUPHA, S. D.; SIVANESAN, S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. **Desalination**, v. 266, n. 1–3, p. 63–71, jan. 2011.

SINGH, S.; SHUKLA, S. R. Theoretical studies on adsorption of Ni(II) from aqueous solution using Citrus limetta peels. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 3, p. 864–872, maio 2017.

SOUSA NETO, V. O.; OLIVEIRA, A. G.; TEIXEIRA, R. N. P.; SILVA, M. A. A.; FREIRE, P. T. C.; KEUKELEIRE, D. D.; NASCIMENTO, R. F. Use of coconut

bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3376–3395, 2011.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1275–1286, 2008.

SUN, X.; CHEN, J. H.; SU, Z.; HUANG, Y.; DONG, X. Highly effective removal of Cu(II) by a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized polyethyleneimine/sodium alginate porous membrane adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 1–11, 2016.

TAŞAR, Ş.; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1018–1026, 2014.

TIRTOM, V. N.; DINÇER, A.; BECERİK, S.; AYDEMİR, T.; ÇELİK, A. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 379–386, jul. 2012.

TONG, K. S.; KASSIM, M. J.; AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 145–153, maio 2011.

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 2, p. 295–302, mar. 2013.

WENG, C.-H.; WU, Y.-C. Potential Low-Cost Biosorbent for Copper Removal: Pineapple Leaf Powder. **Journal of Environmental Engineering**, v. 139, n. January, p. 1–10, 2013.

YAN, H.; DAI, J.; YANG, Z.; YANG, H.; CHENG, R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 2–3, p. 586–594, nov. 2011.

ZAHRA, N. Lead Removal from Water by Low Cost Adsorbents : A Review. v. 13, n. 1, p. 1–8, 2012.

ZHAO, X.-T.; ZENG, T.; LI, X.-Y.; HU, Z. J.; GAO, H.-W.; XIE, Z. Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 185–192, jun. 2012.

ZHONG, L.-X.; PENG, X.-W.; YANG, D.; SUN, R.-C. 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. 22, p. 5621–5628, 2012.

ŻYLKIEWICZ, B. G. Critical Reviews in Analytical Chemistry Analytical Applications of Living Organisms for Preconcentration of Trace Metals and Their Speciation Analytical Applications of Living Organisms for Preconcentration of Trace Metals and Their Speciation. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 175–189,

2001.

VILAS BOAS, N.; CASARIN, J.; GEROLA, G. P.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; GONÇALVES Jr, A. C.; DRAGUNSKI, D. C. Evaluation of kinetic and thermodynamic parameters in adsorption of lead ( $Pb^{2+}$ ) and chromium ( $Cr^{3+}$ ) by chemically modified macadamia (*Macadamia integrifolia*). **Desalination and Water Treatment**, V. 57, n. 38, p. 17738-17747, 2015.

VEGLIÒ, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 953-961, 2003.

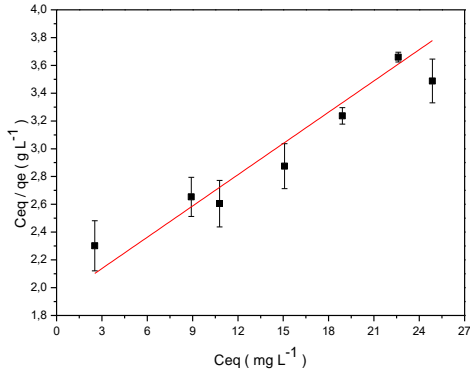
VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p.179-190, 2003.

## APÊNDICES

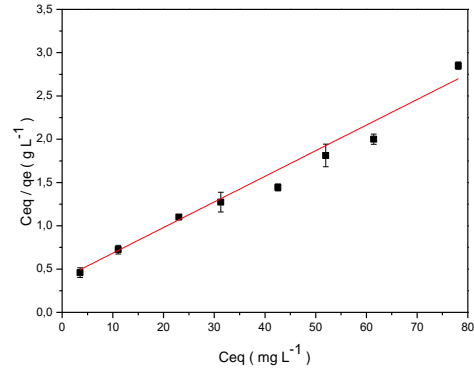


# APÊNDICE I

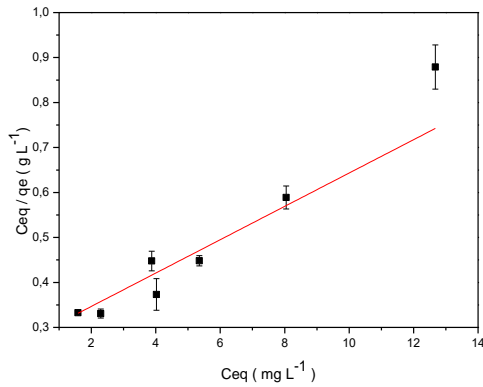
Isotermas de Langmüir **linearizada** : (a) Cobre(II) com JIN 250mg; (b) Cobre(II) com JIN 25mg; (c) Cobre(II) com JQT 150mg; (d) Cobre(II) com JQT 25mg à 25°C;



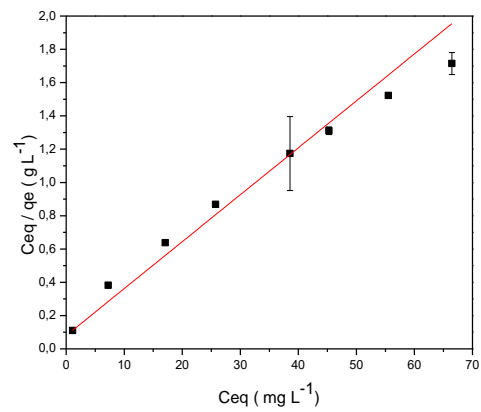
(a)



(b)

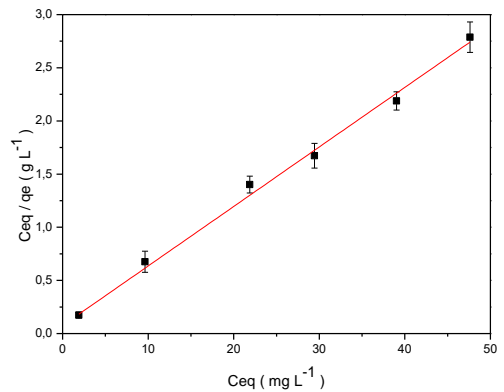
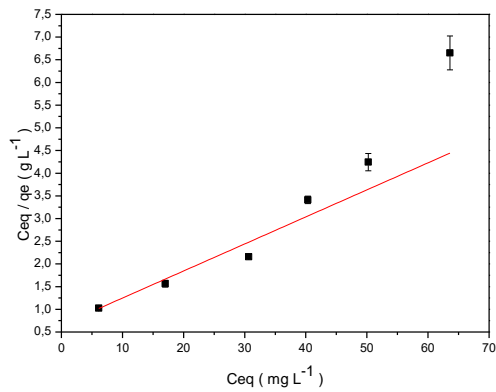


(c)

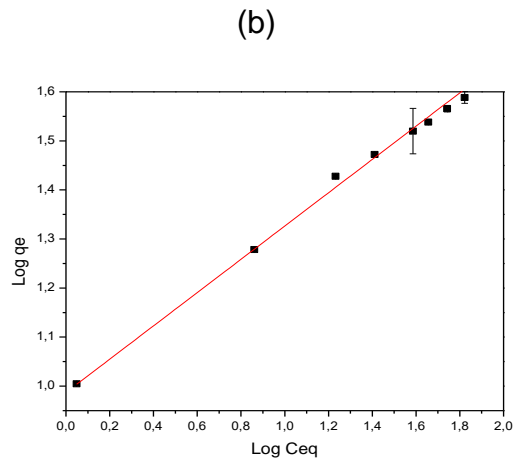
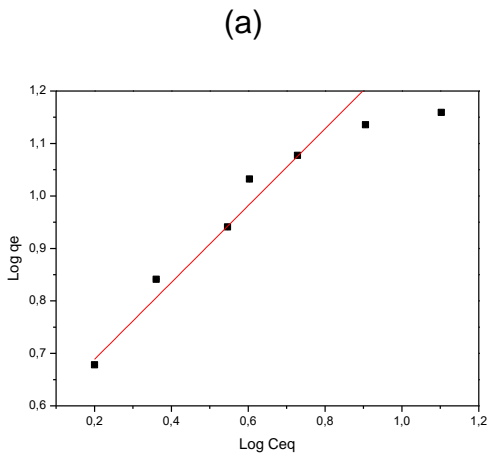
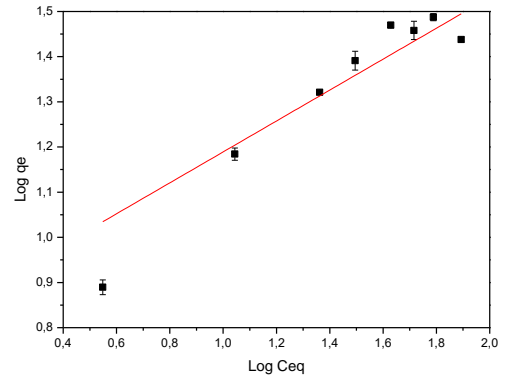
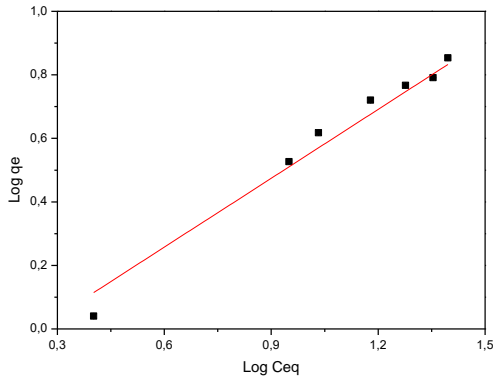


(d)

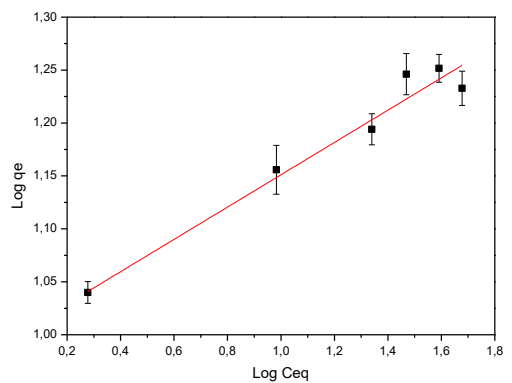
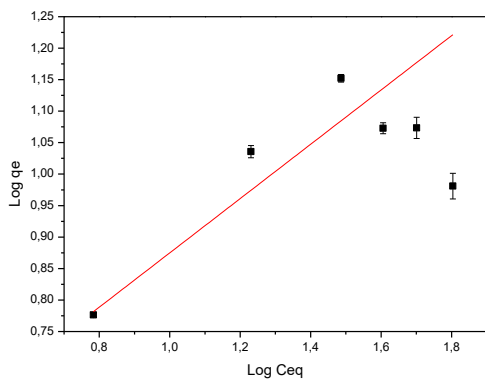
Isotermas de Langmüir **linearizada** : (a) Níquel(II) em JIN 25mg; (b) Níquel(II) em JQT 25mg à 25°C;



(a) (b)  
 Isoterma de Freundlich **linearizada**: (a) Cobre(II) com JIN 250mg; (b) Cobre(II) com JIN 25mg; (c)  
 Cobre(II) com JQT 150mg; (d) Cobre(II) com JQT 25mg à 25°C;



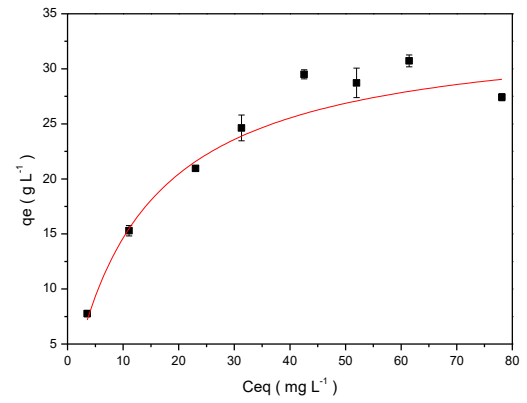
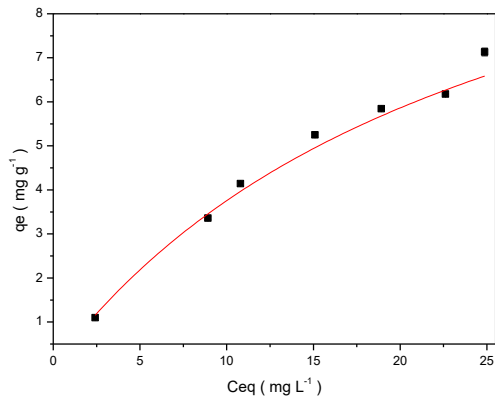
(a) (b)  
 Isoterma de Freundlich **linearizada**: (a) Níquel(II) com JIN 25mg; (b) Níquel(II) com JQT 25mg à  
 25°C;



(a)

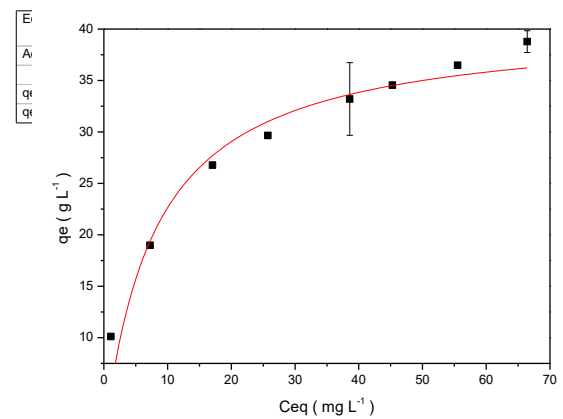
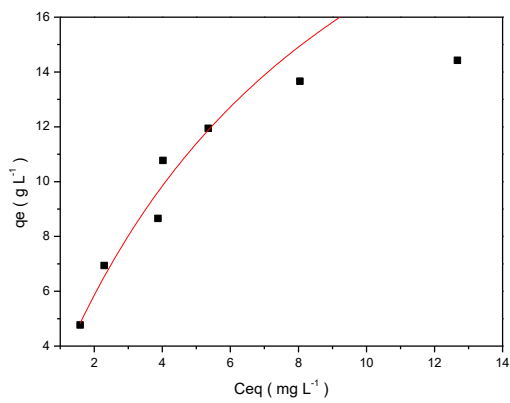
(b)

Isoterma de Langmüir **não linearizada**: (a) Cobre(II) com JIN 250mg; (b) Cobre(II) com JIN 25mg; (c) Cobre(II) com JQT 150mg; (d) Cobre(II) com JQT 25mg à 25°C;



(a)

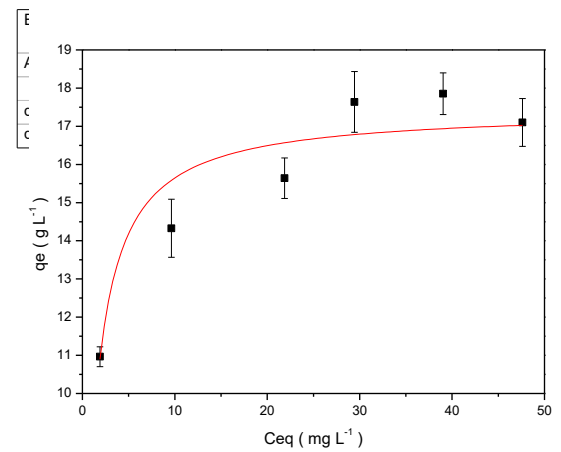
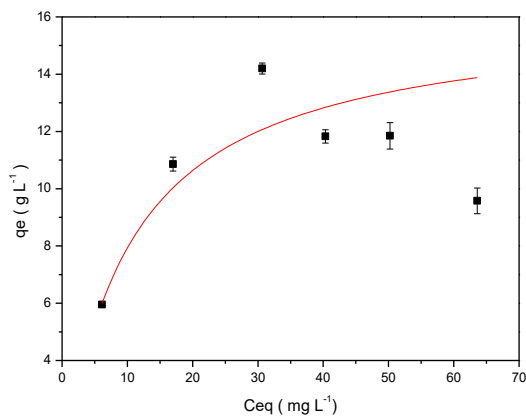
(b)



(c)

(d)

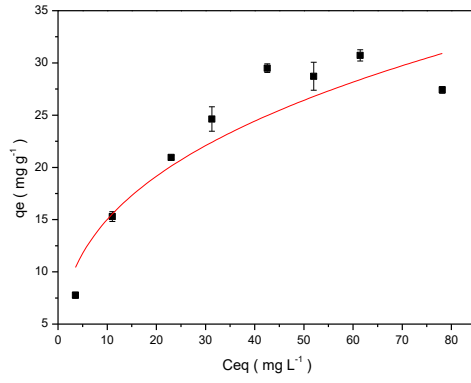
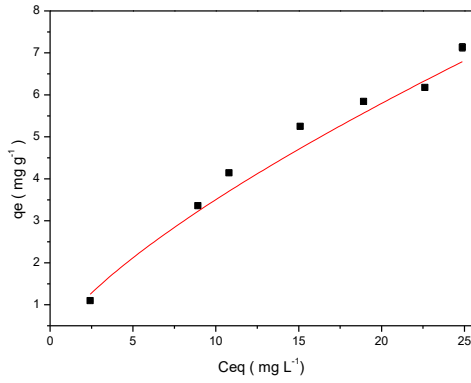
Isoterma de Langmüir **não linearizada**: (a) Níquel(II) com JIN 25mg; (b) Níquel(II) com JQT 25mg à 25°C;



(a)

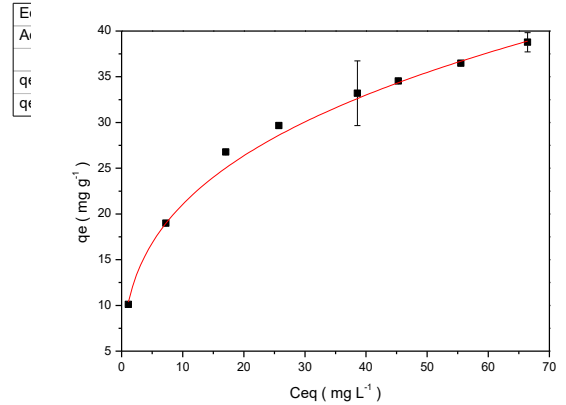
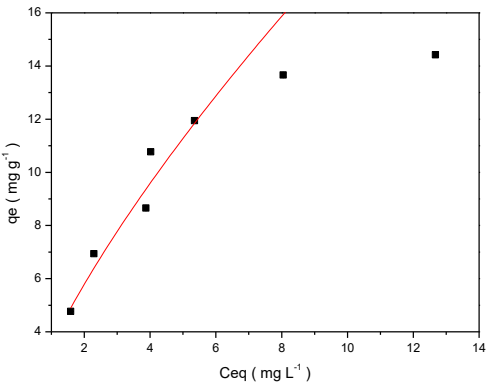
(b)

Isoterma de Freundlich **não linearizada**: (a) Cobre(II) em JIN 250mg; (b) Cobre(II) em JIN 25mg; (c) Cobre(II) em JQT 150mg; (d) Cobre(II) em JQT 25mg à 25°C;



(a)

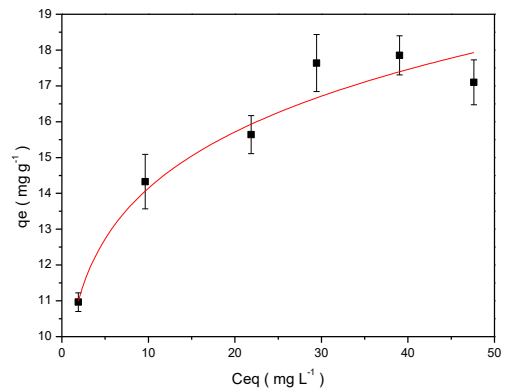
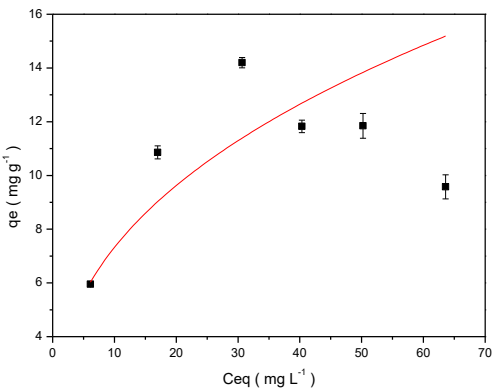
(b)



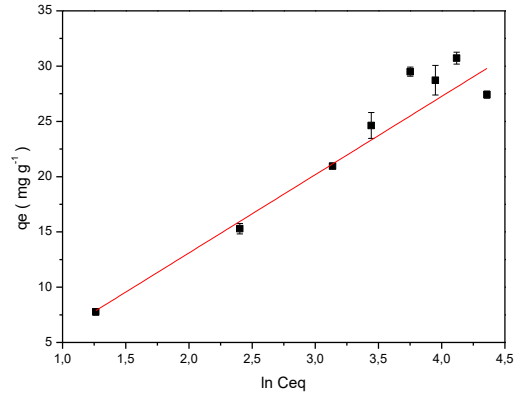
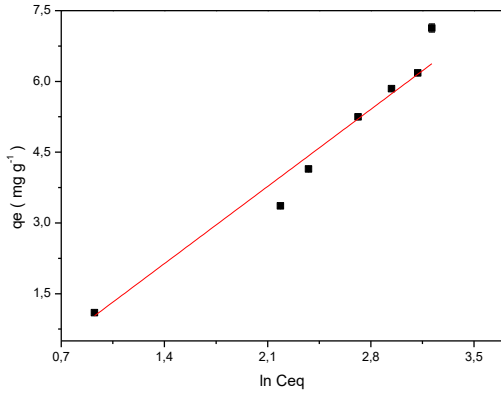
(c)

(d)

Isoterma de Freundlich **não linearizada**: (a) Níquel(II) em JIN 25mg; (b) Níquel(II) em JQT 25mg à 25°C;

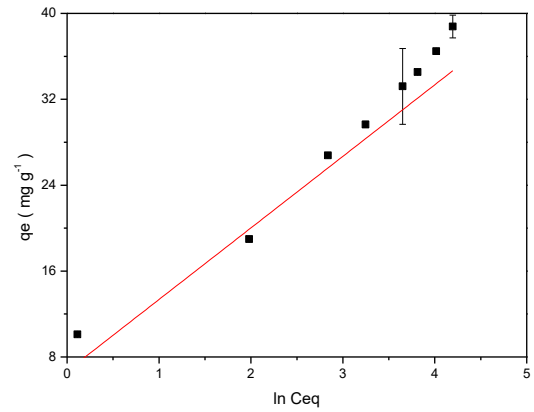
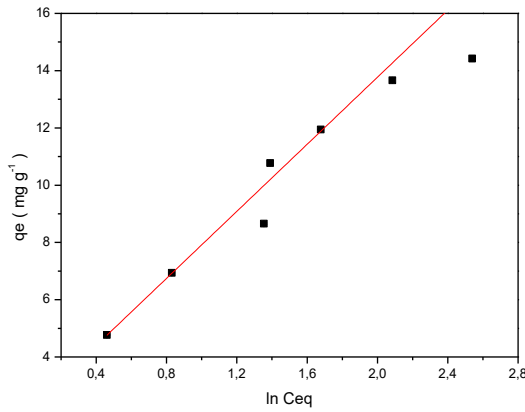


(a) (b)  
 Isoterma de Temkin **linearizada**: (a) Cobre(II) com JIN 250mg; (b) Cobre(II) com JIN 25mg; (c)  
 Cobre(II) com JQT 150mg; (d) Cobre(II) com JQT 25mg à 25°C;



(a)

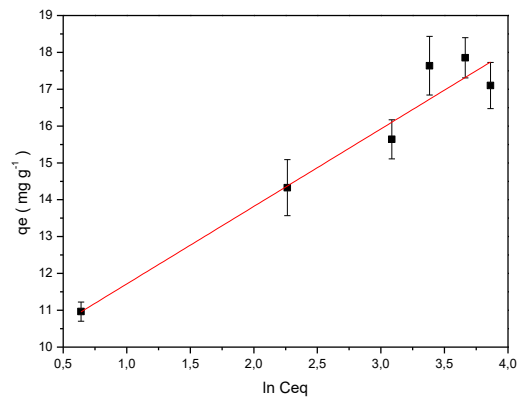
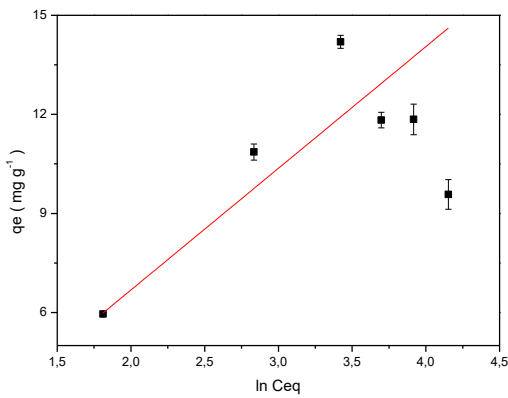
(b)



(c)

(d)

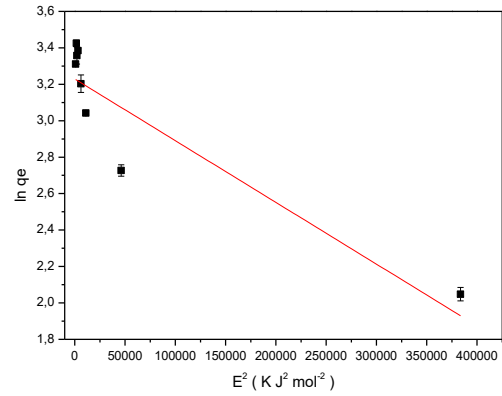
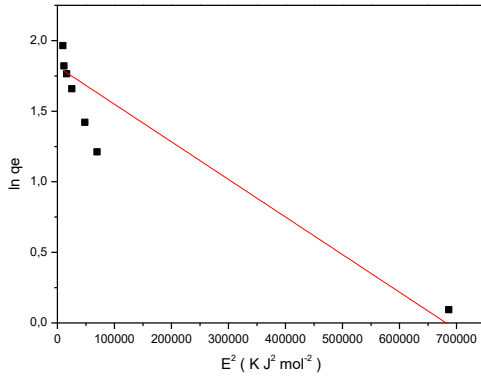
Isoterma de Temkin **linearizada**: (a) Níquel(II) com JIN 25mg; (b) Níquel(II) com JQT 25mg à 25°C;



(a)

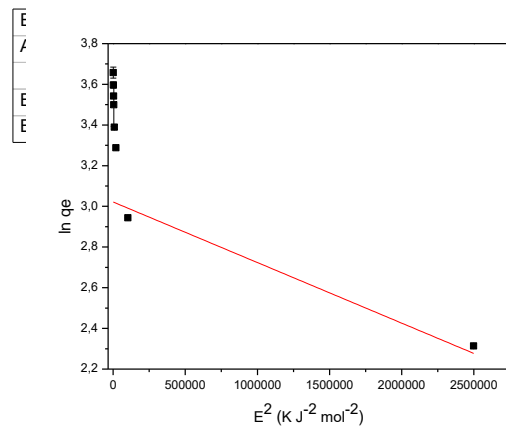
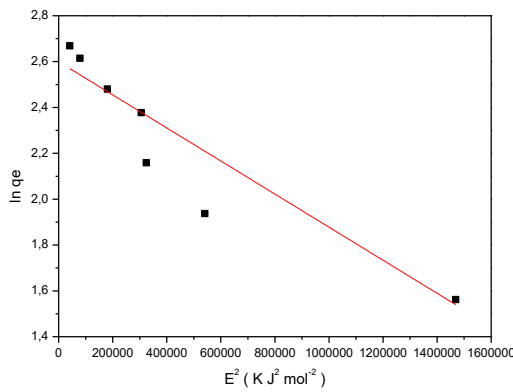
(b)

Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) **linearizada**: (a) Cobre(II) com JIN 250mg; (b) Cobre(II) com JIN 25mg; (c) Cobre(II) com JQT 150mg; (d) Cobre(II) com JQT 25mg à 25°C;



(a)

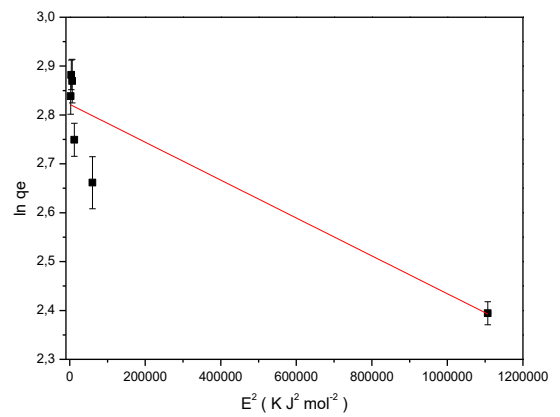
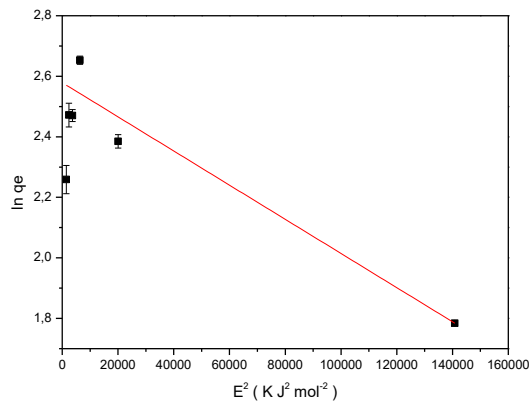
(b)



(c)

(d)

Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) **linearizada**: (a) Níquel(II) com JIN 25mg; (b) Níquel(II) com JQT 25mg à 25°C;

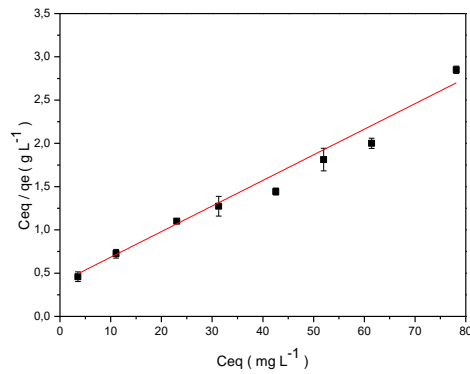


(a)

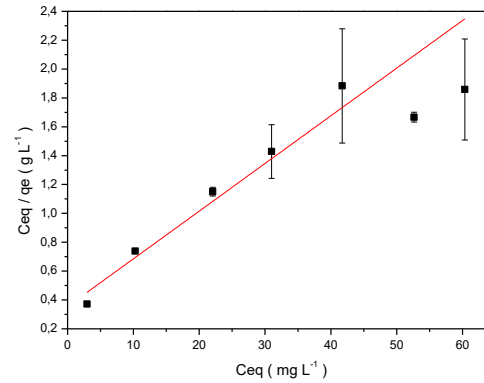
(b)

## APÊNDICE II

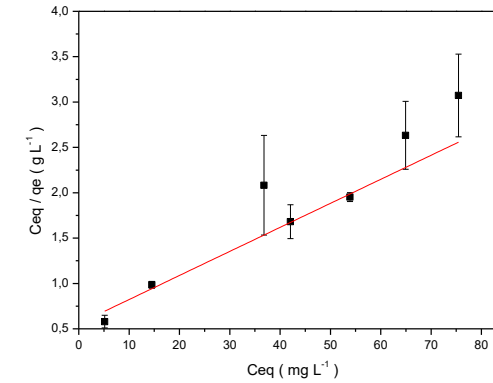
Isoterma de Langmüir **linearizada**: (a) Cobre(II) com JIN á 25°C; (b) Cobre(II) com JIN á 35°C; (c) Cobre(II) com JIN á 45°C



(a)

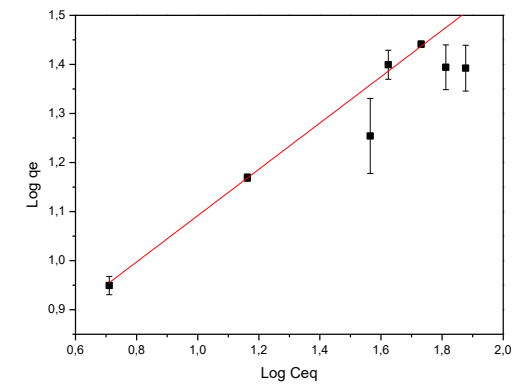
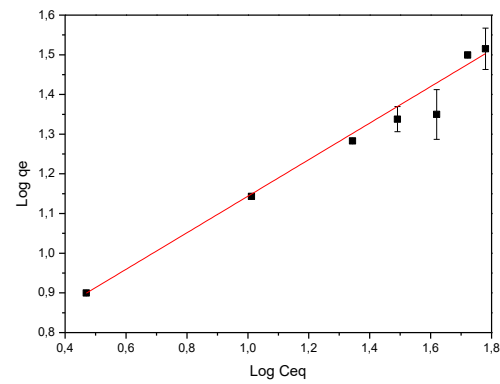
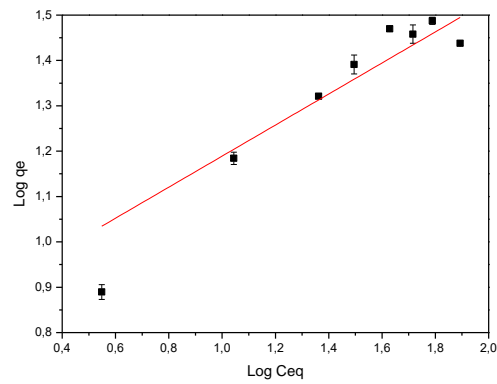


(b)



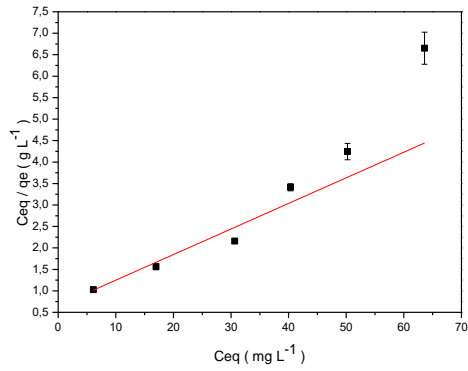
(c)

Isoterma de Freundlich **linearizada**: (a) Cobre(II) em JIN á 25°C; (b) Cobre(II) em JIN á 35°C; (c) Cobre(II) em JIN á 45°C

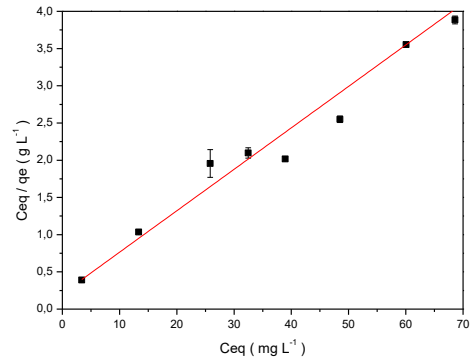




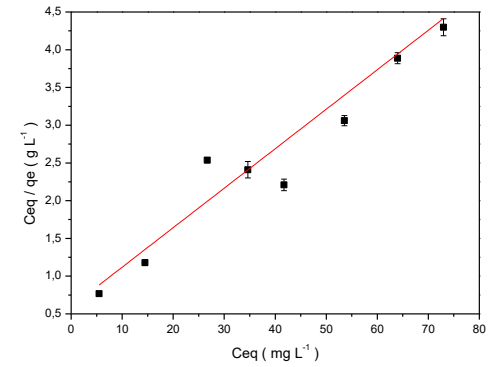
(a) (b) (c)  
 Isoterma de Langmüir **linearizada**: (a) Níquel(II) em JIN á 25°C; (b) Níquel(II) em JIN á 35°C; (c) Níquel(II) em JIN á 45°C



(a)

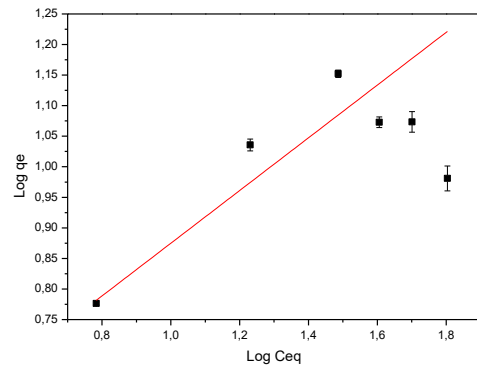


(b)

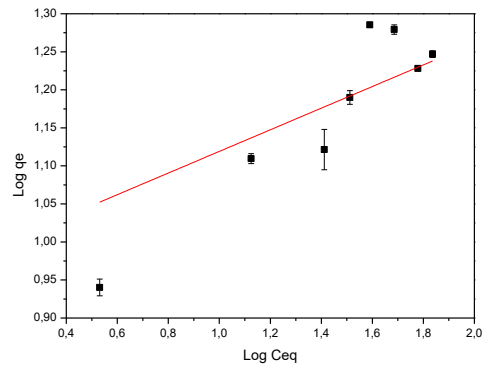


(c)

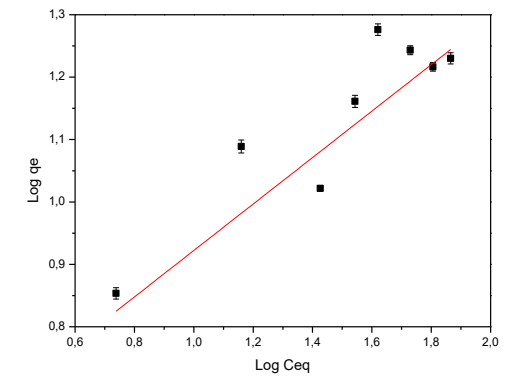
Isoterma de Freundlich **linearizada**: (a) Níquel(II) em JIN á 25°C; (b) Níquel(II) em JIN á 35°C; (c) Níquel(II) em JIN á 45°C



(a)

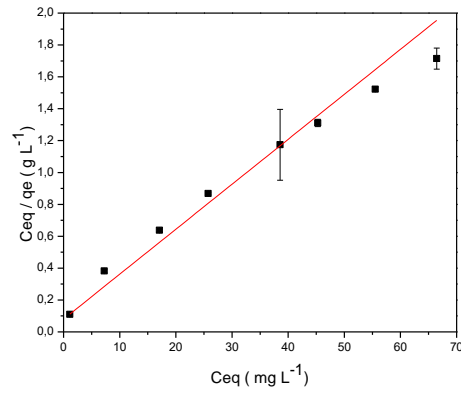


(b)

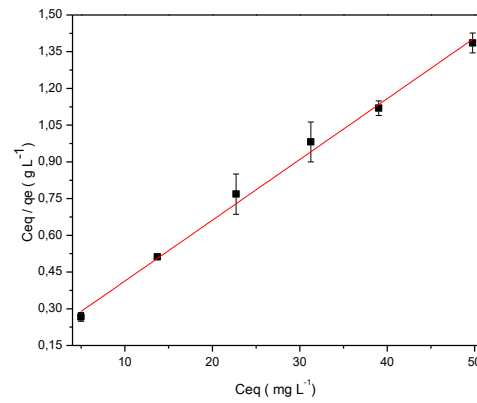


(c)

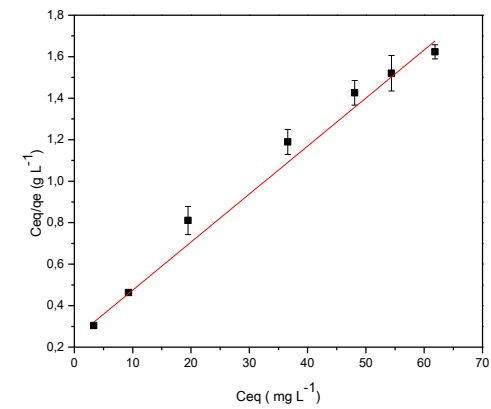
Isoterma de Langmüir **linearizada**: (a) Cobre(II) com JQT á 25°C; (b) Cobre(II) com JQT á 35°C; (c) Cobre(II) com JQT á 45°C



(a)

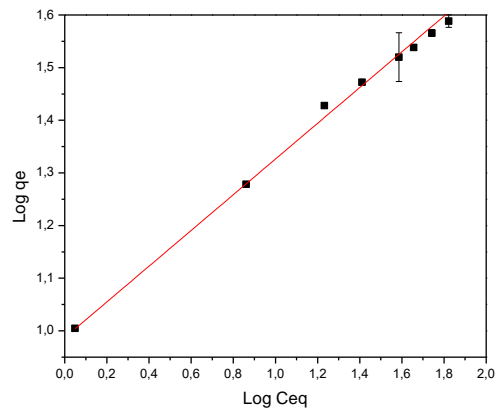


(b)

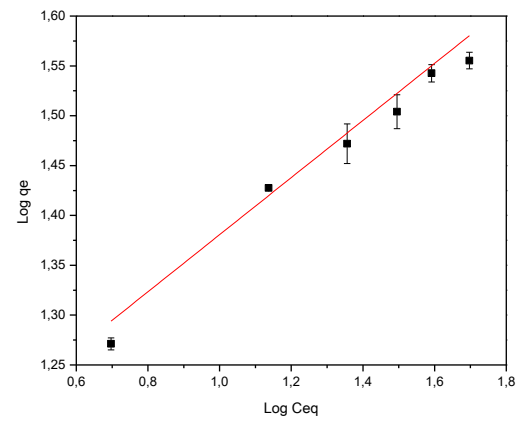


(c)

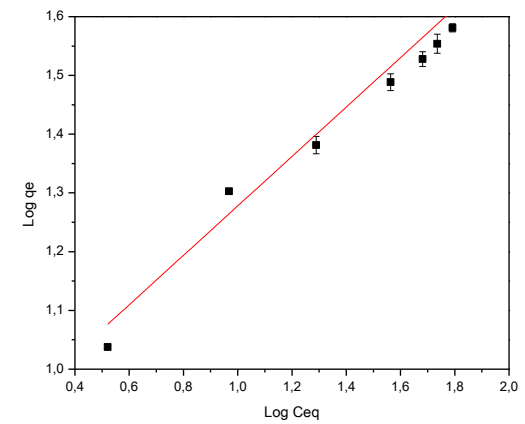
Isoterma de Freundlich **linearizada**: (a) Cobre(II) com JQT á 25°C; (b) Cobre(II) com JQT á 35°C; (c) Cobre(II) com JQT á 45°C



(a)

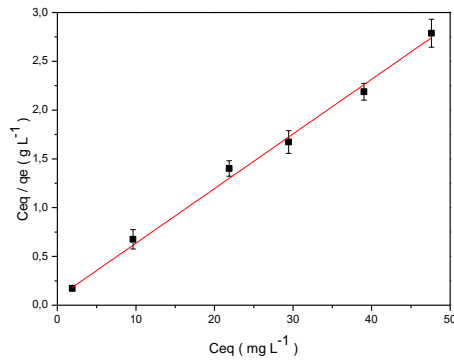


(b)

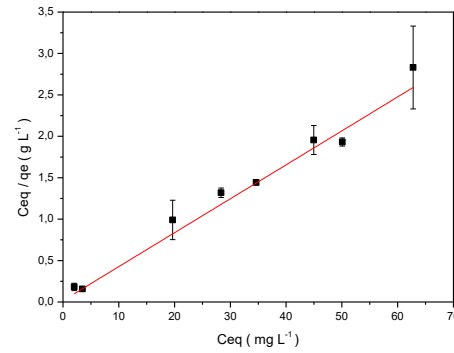


(c)

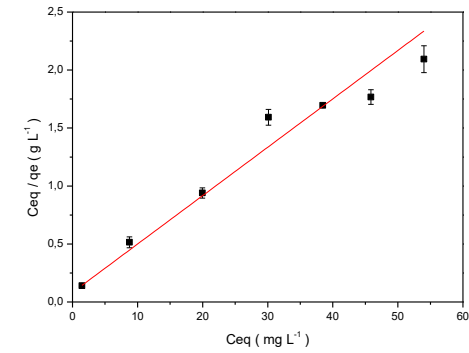
Isoterma de Langmüir **linearizada**: (a) Níquel(II) com JQT á 25°C; (b) Níquel(II) com JQT á 35°C; (c) Níquel(II) com JQT á 45°C



(a)

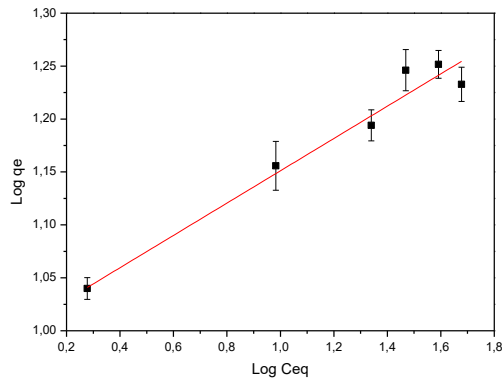


(b)

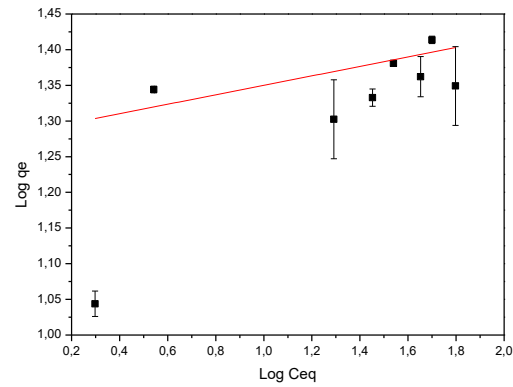


(c)

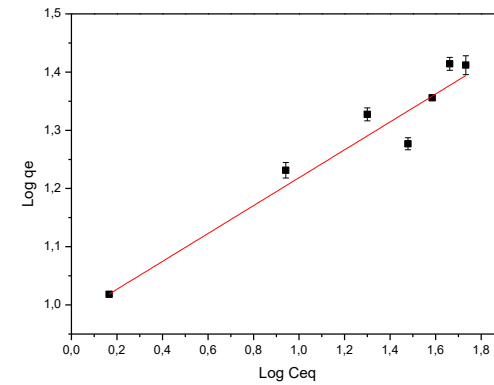
Isoterma de Freundlich **linearizada**: (a) Níquel(II) em JQT á 25°C; (b) Níquel(II) em JQT á 35°C; (c) Níquel(II) em JQT á 45°C



(a)

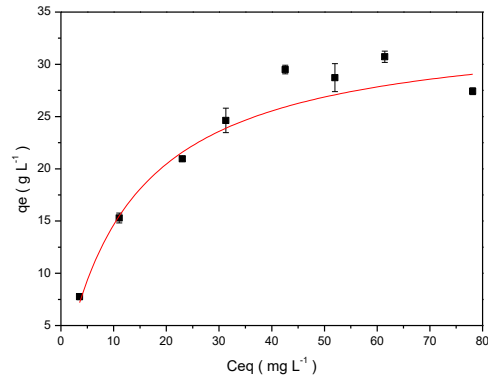


(b)

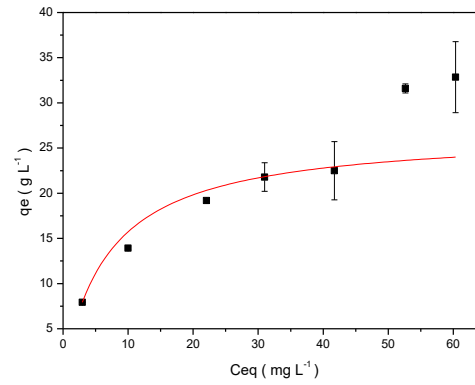


(c)

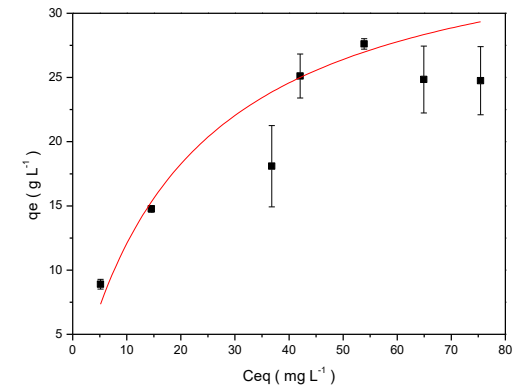
Isoterma de Langmür **não linearizada**: (a) Cobre(II) em JIN á 25°C; (b) Cobre(II) em JIN á 35°C; (c) Cobre(II) em JIN á 45°C



(a)

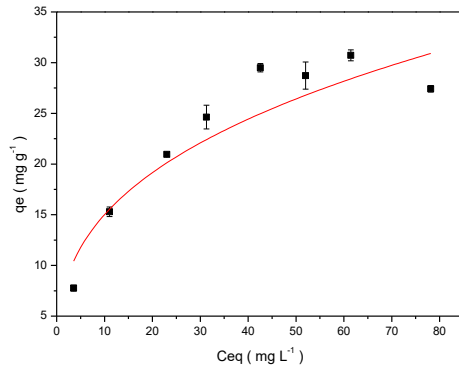


(b)

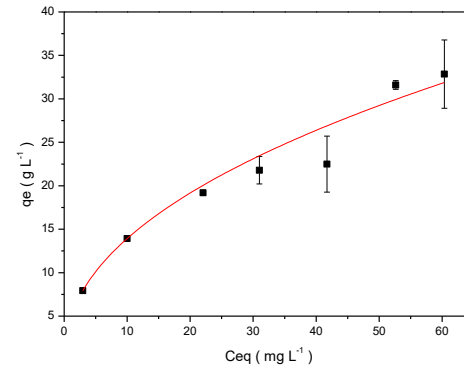


(c)

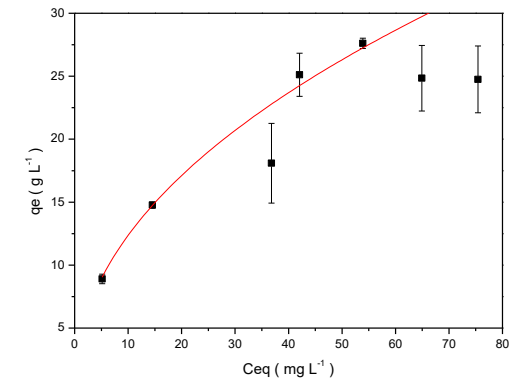
Isoterma de Freundlich **não linearizada**: (a) Cobre(II) em JIN á 25°C; (b) Cobre(II) em JIN á 35°C; (c) Cobre(II) em JIN á 45°C



(a)

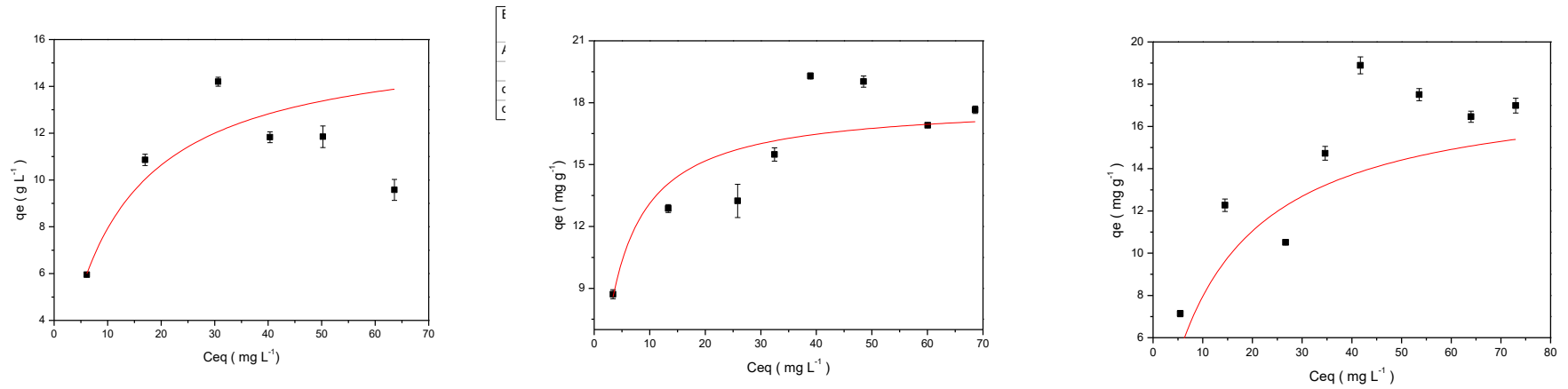


(b)



(c)

Isoterma de Langmüir **não linearizada**: (a) Níquel(II) em JIN á 25°C; (b) Níquel(II) em JIN á 35°C; (c) Níquel(II) em JIN á 45°C

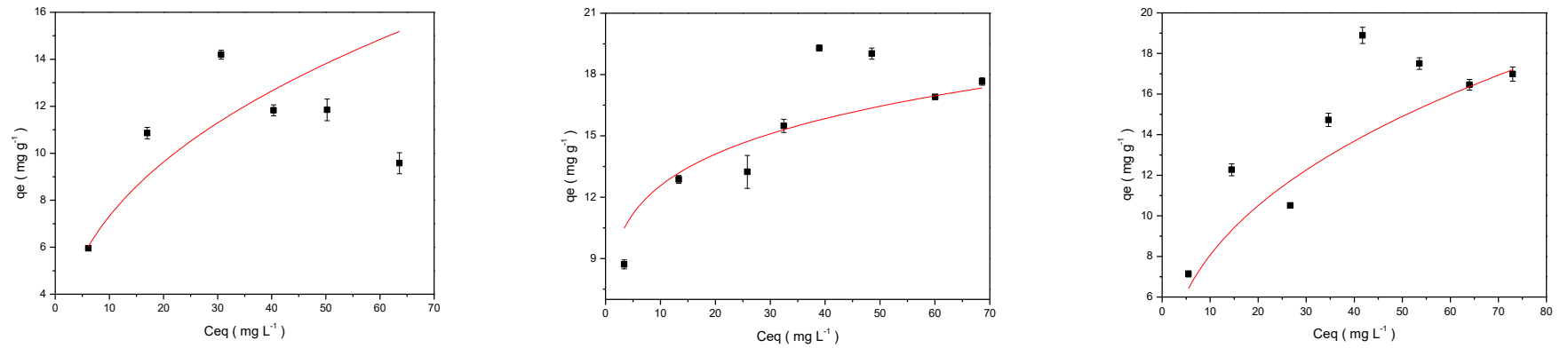


(a)

(b)

(c)

Isoterma de Freundlich **não linearizada**: (a) Níquel(II) em JIN á 25°C; (b) Níquel(II) em JIN á 35°C; (c) Níquel(II) em JIN á 45°C

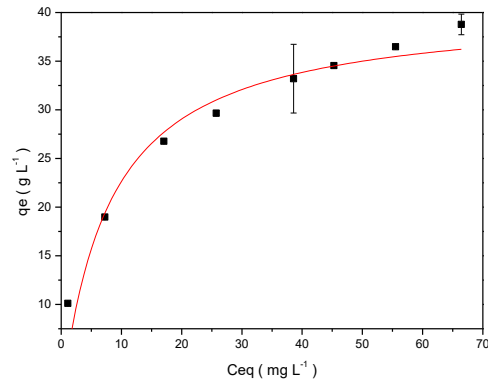


(a)

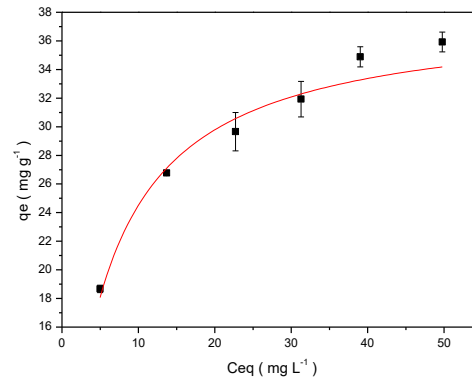
(b)

(c)

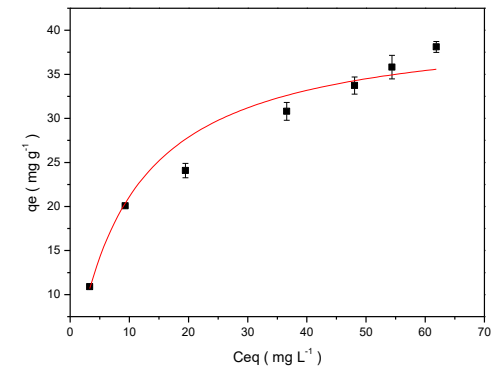
Isoterma de Langmüir **não linearizada**: (a) Cobre(II) em JQT á 25°C; (b) Cobre(II) em JQT á 35°C; (c) Cobre(II) em JQT á 45°C



(a)

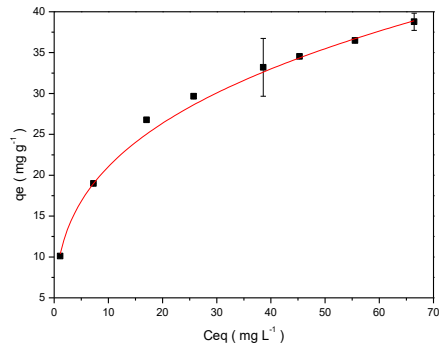


(b)

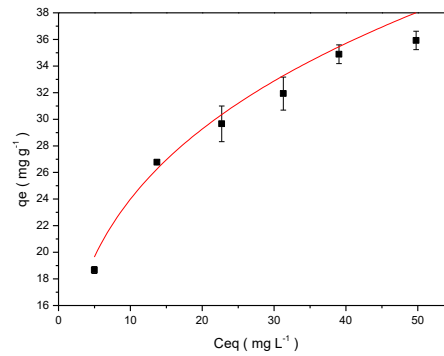


(c)

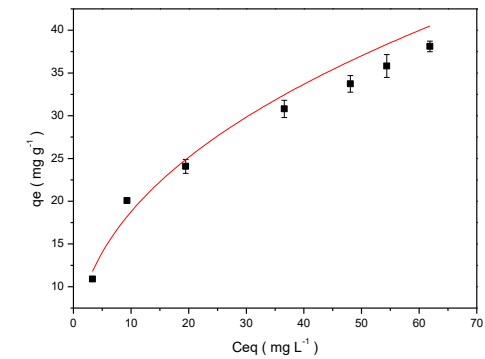
Isoterma de Freundlich **não linearizada**: (a) Cobre(II) com JQT á 25°C; (b) Cobre(II) com JQT á 35°C; (c) Cobre(II) com JQT á 45°C



(a)

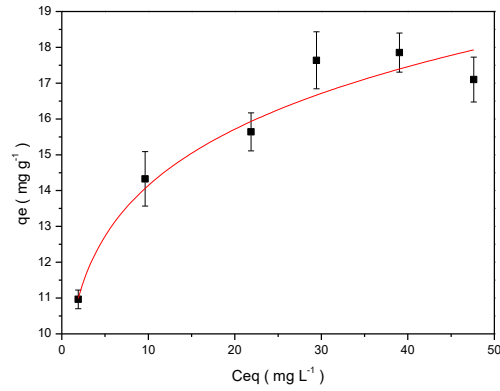


(b)

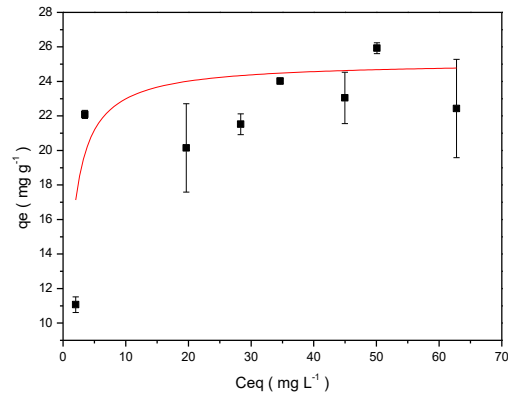


(c)

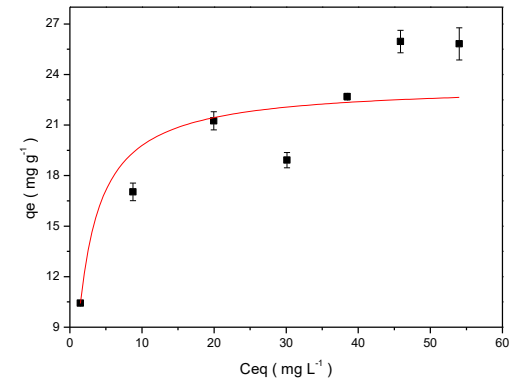
Isoterma de Langmüir **não linearizada**: (a) Níquel(II) em JQT á 25°C; (b) Níquel(II) em JQT á 35°C; (c) Níquel(II) em JQT á 45°C



(a)

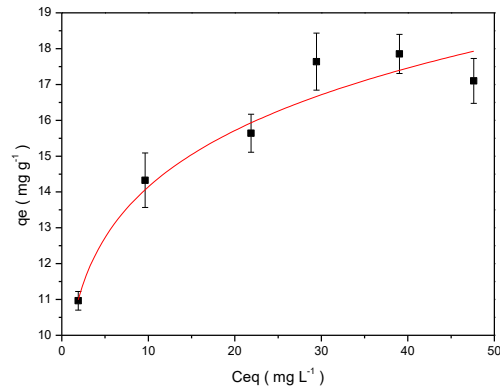


(b)

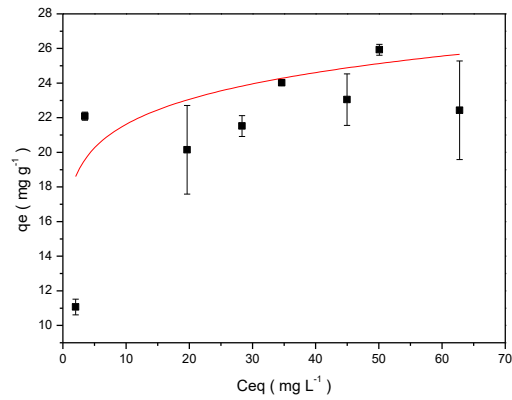


(c)

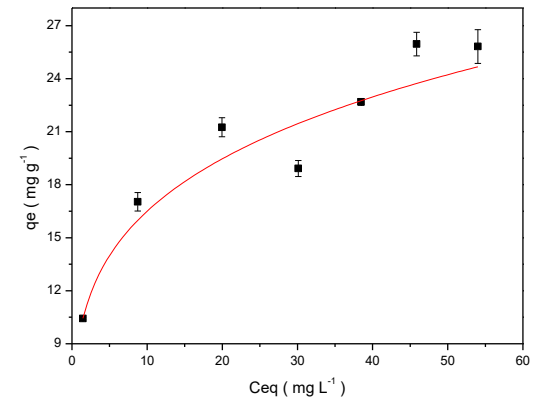
Isoterma de Freundlich **não linearizada**: (a) Níquel(II) em JQT á 25°C; (b) Níquel(II) em JQT á 35°C; (c) Níquel(II) em JQT á 45°C



(a)



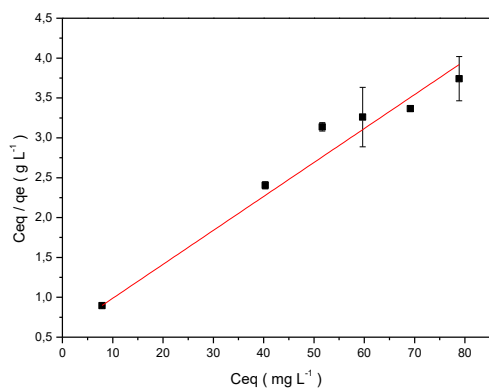
(b)



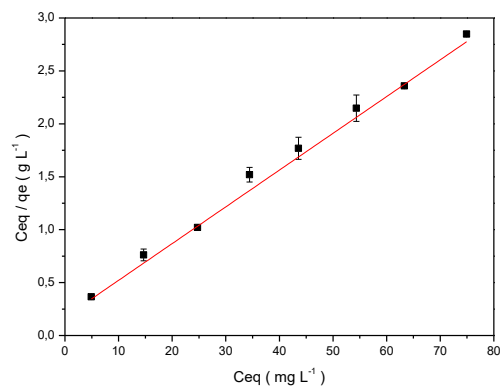
(c)

## APÊNDICE III

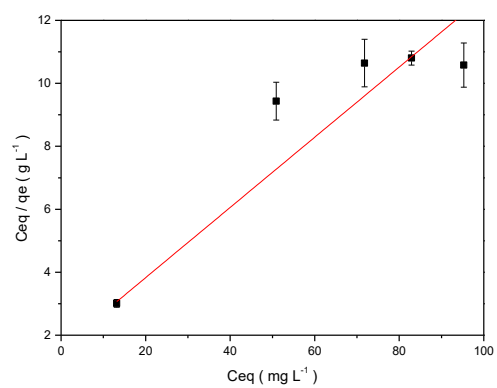
Isoterma **linearizada** Langmüir de sistema binário: (a) Cobre(II) com JIN; (b) Cobre (II) com JQT; (c) Níquel(II) com JIN; (d) Níquel(II) com JQT.



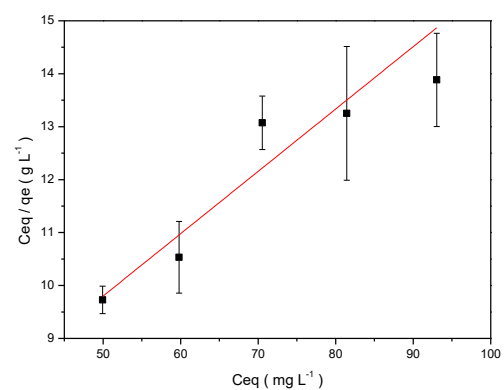
(a)



(b)



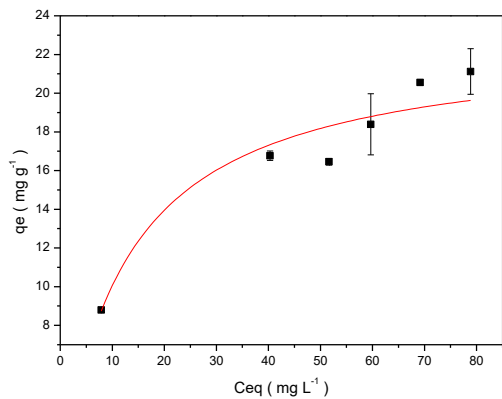
(c)



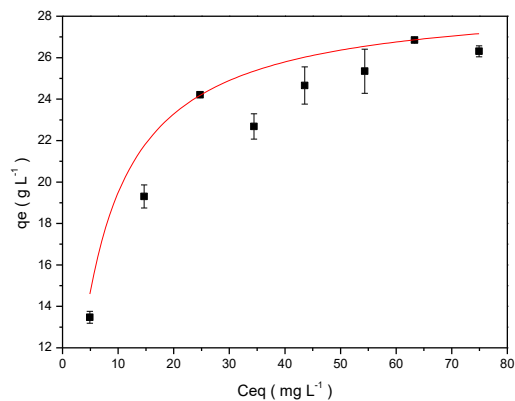
(d)



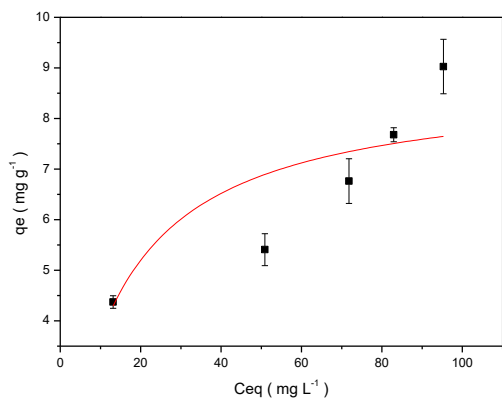
Isoterma **não linearizada** Langmüir de sistema binário: (a) Cobre(II) com JIN; (b) Cobre (II) com JQT; (c) Níquel(II) com JIN; (d) Níquel(II) com JQT.



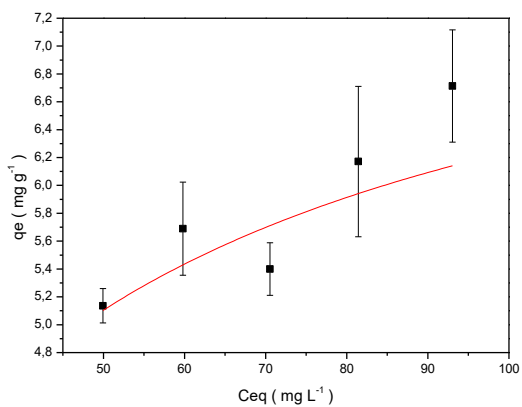
(a)



(b)

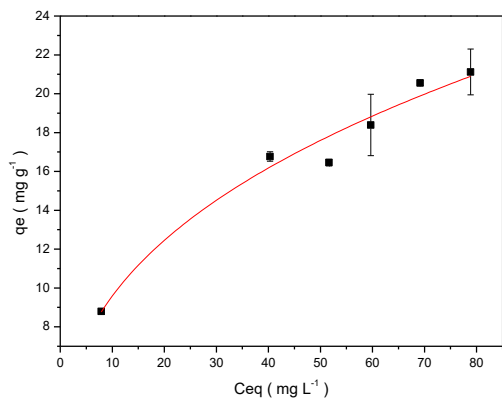


(c)

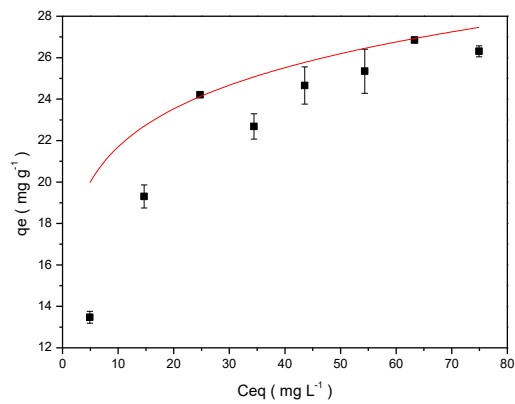


(d)

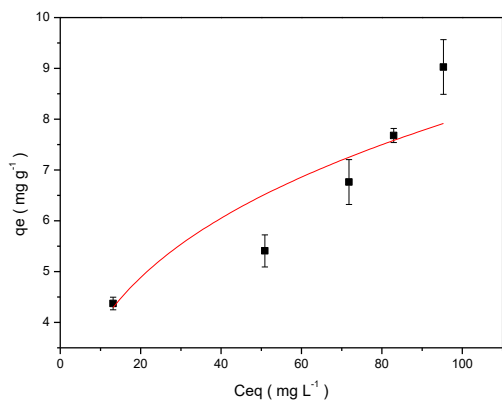
Isoterma **linearizada** Freundlich de sistema binário: (a) Cobre(II) com JIN; (b) Cobre (II) com JQT; (c) Níquel(II) com JIN; (d) Níquel(II) com JQT.



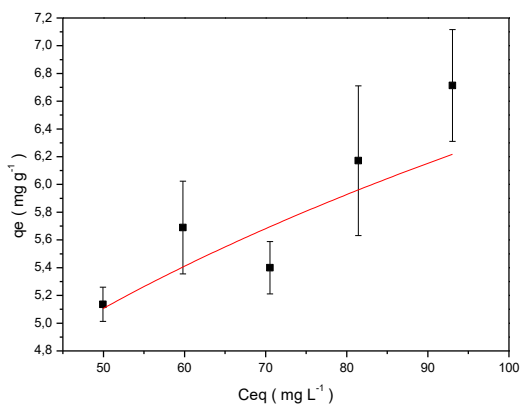
(a)



(b)

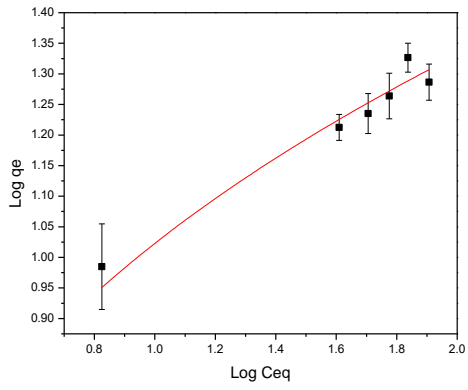


(c)

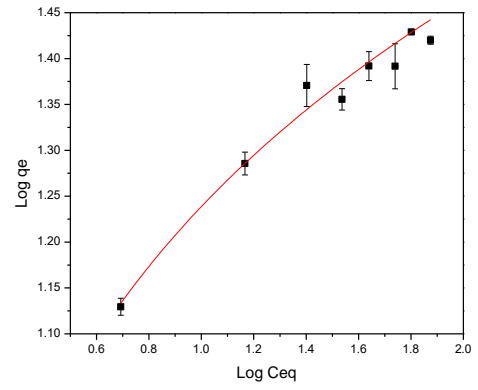


(d)

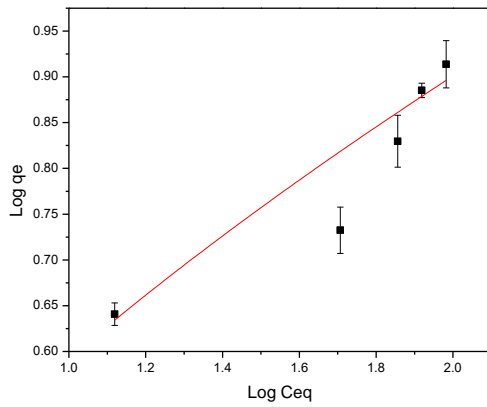
Isoterma **não linearizada** Freundlich de sistema binário: (a) Cobre(II) em JIN; (b) Cobre (II) em JQT; (c) Níquel(II) em JIN; (d) Níquel(II) em JQT.



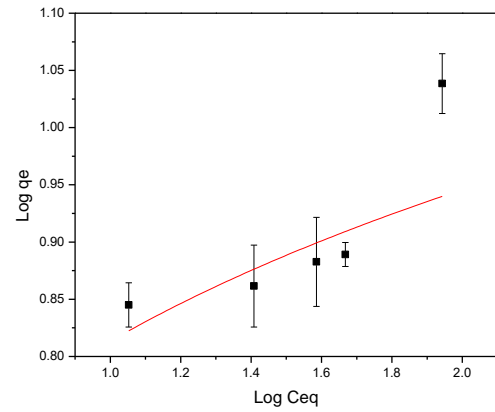
(a)



(b)



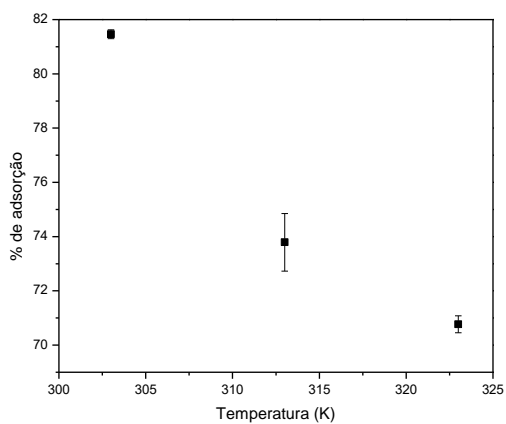
(c)



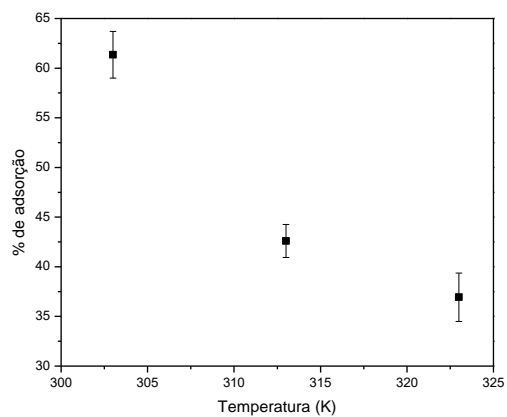
(d)

## APÊNDICE IV

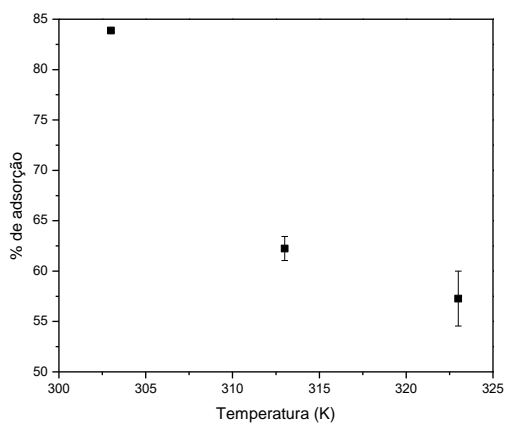
Efeito da temperatura no processo de adsorção: (a) Cobre em JIN 25mg; (b) Cobre em JQT 25mg; (c) Níquel(II) em JIN 25mg; (d) Níquel em JQT 25mg;



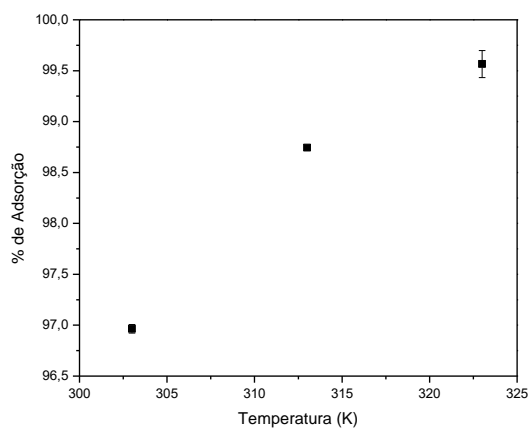
(a)



(b)

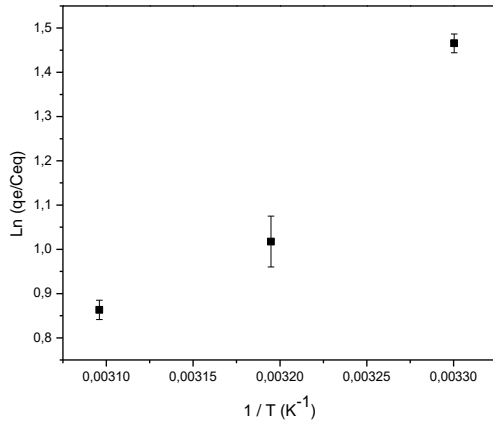


(c)

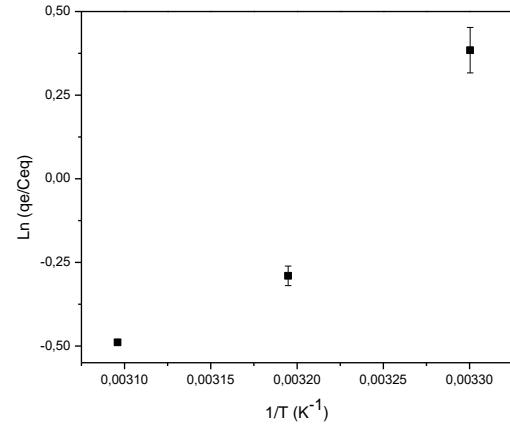


(d)

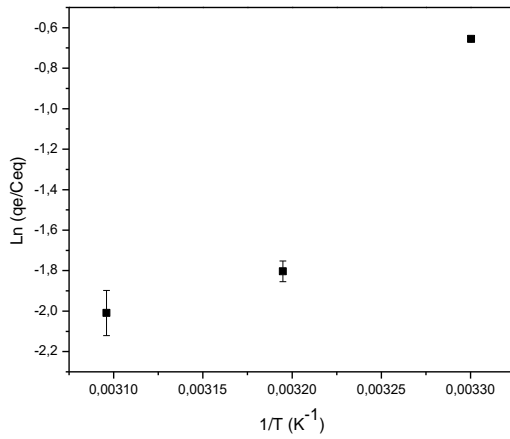
Parâmetros termodinâmicos para: (a) Cobre(II) em JIN 25mg; (b) Cobre(II) em JQT 25mg; (c) Níquel(II) em JIN 25mg; (d) Níquel(II) em JQT 25mg;



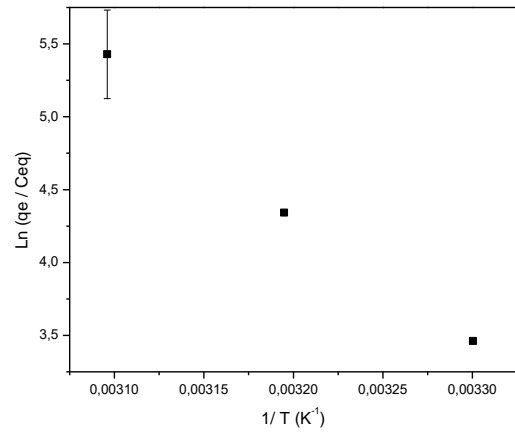
(a)



(b)



(c)



(d)