



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CHUMBO II DE EFLUENTES UTILIZANDO CASCA
DE ABACAXI COMO BIOMASSA ADSORVENTE**

Campina Grande- PB

2014

THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CHUMBO II DE EFLUENTES UTILIZANDO CASCA
DE ABACAXI COMO BIOMASSA ADSORVENTE**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) como exigência para obtenção do título de graduado em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Orientadora: Profa. Dra. Verônica Evangelista de Lima

Campina Grande – PB

2014

B277e Barros, Thiago Rodrigo Barbosa.

Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente [manuscrito] / Thiago Rodrigo Barbosa Barros. - 2014.

42 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Profa. Dra. Verônica Evangelista de Lima, Departamento de Química".

1.Adsorventes naturais. 2.Biomassa adsorvente-casca de abacaxi. 3.Metals pesados. 4.Ecossistema aquático-poluição. I. Título.

21. ed. CDD 661.04-07

THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

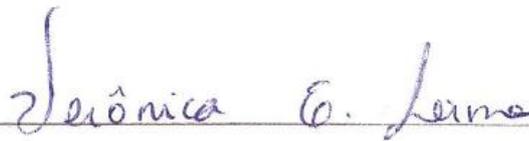
**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CHUMBO II DE EFLUENTES UTILIZANDO CASCA
DE ABACAXI COMO BIOMASSA ADSORVENTE**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) como exigência para obtenção do título de graduado em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

APRESENTADO EM: 12/03/2014

NOTA: 10,0 (dez e zero)

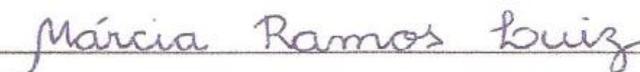
BANCA EXAMINADORA:



**Profa. Dra. Verônica Evangelista de Lima
(Orientadora – DQ/ UEPB)**



**Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva
(Examinadora – DQ/ UEPB)**



**Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz
(Examinadora – DESA/ UEPB)**

AGRADECIMENTO

A Deus por me dar saúde, força, dedicação e superação;

A minha mãe (Rosalba Maria) e ao meu pai por toda colaboração, dedicação, amor e carinho, pois sem eles não estaria aqui;

A minha filha e esposa (Maria Heloisa e Thianne Silva) por estarem sempre comigo dando amor, carinho e força;

Aos meus avôs (Severina Salomé e Jose Santino), por fazerem parte da minha vida e por toda educação.

Aos meus familiares por fazerem parte da minha vida;

A Orientadora e Professora: Dra Verônica Evangelista de Lima pela dedicação, oportunidade concedida e por tudo que fez por mim;

A Professora Dra Márcia Ramos Luiz por fazer parte da banca examinadora, pela dedicação e por todos os ensinamentos ao longo da vida acadêmica;

A Professora Dra Vera Lúcia Meira de Moraes Silva por fazer parte da banca examinadora e por toda dedicação;

RESUMO

O avanço tecnológico industrial vem resultando na geração de águas contaminadas por efluentes, contendo variadas concentrações de metais pesados, substâncias tóxicas e não biodegradáveis, isso tem sido um problema comumente nos últimos anos. A busca para encontrar alternativas viáveis e de baixo custo no intuito de amenizar ou até mesmo solucionar os problemas causados por contaminantes do tipo metais pesados, tem crescido. É neste contexto que o processo de separação por adsorção apresenta-se, revelando uma abrangente aplicabilidade, por ser uma técnica bastante eficiente na remoção de íons metálicos devido principalmente à utilização de biomassas naturais abundantes, estas possuem grandes potenciais adsorventes e de baixo custo operacional para o tratamento de efluentes. O presente trabalho propôs o estudo da viabilidade do processo de adsorção na remoção de íons metálicos chumbo II de efluentes, utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente. Para tanto, foram realizadas curvas cinéticas e isotermas de adsorção, aplicando-se como ajuste o modelo de pseudo- segunda ordem de Ho&Mccay e Langmuir, respectivamente. Verificou-se a influência do tempo de contato no intervalo de 5 a 60 minutos e entre as concentrações de chumbo de $62,5\text{mg L}^{-1}$ a 625mg L^{-1} . Os resultados obtidos mostram que 53% de Pb(II) foram adsorvidos pelo abacaxi, o que reflete uma capacidade regular de adsorção.

Palavras-chave: Metais pesados, adsorção, biomassa adsorvente.

ABSTRACT

The industrial technological advancement has resulted in the generation of contaminated wastewater containing varying concentrations of heavy metals , toxic substances and not biodegradable , it has been a common problem in recent years . The quest to find viable and cost in order to ameliorate or even solve the problems caused by the heavy metal type contaminants alternatives have grown. It is this context that the adsorptive separation process is presented , revealing a broad applicability , to be a very efficient technique for removal of metal ions mainly due to the use of abundant natural biomass , these have great potential adsorbents and low operating cost for wastewater treatment. The present study aimed to study the feasibility of the adsorption process in the removal of lead II effluent metal ions using pineapple peel as adsorbent biomass . To this end, the kinetic curves and adsorption isotherms were performed , applying the model to fit pseudo-second order Ho&Mccay and Langmuir , respectively. It was found to influence the contact time in the range of 5 to 60 minutes and lead concentrations between 62.5 mg L⁻¹ to L⁻¹ 625mg . The results show that 53 % of Pb (II) were adsorbed by pineapple, which reflects a regular adsorption capacity .

Keywords: Heavy metals, adsorption, adsorbent biomass.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	12
2.1 METAIS PESADOS: ASPECTOS GERAIS	12
2.1.1 Metais pesados	12
2.1.2 Contaminação Ambiental por Metais Pesados	13
2.1.3 Toxicidade dos Metais Pesados	13
2.2 CHUMBO	14
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO	15
2.4 ADSORVENTES.....	16
2.4.1 Casca do Abacaxi como Adsorvente	17
2.5 BIOMASSA	17
2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.	18
2.6.1 Modelos de Pseudo-primeira ordem de Lagergren e Pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay.....	18
2.7 EQUILÍBRIOS EM ADSORÇÃO	19
2.7.1 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção	19
2.7.2 Lei de Henry.....	20
2.7.3 Isoterma de Langmuir	20
2.8 ESPECTROFOTOMETRIAS COMO TÉCNICAS ANALÍTICA	21
2.8.1 Natureza da cor.....	22
2.8.2 Propriedades da luz.....	23
2.8.3 Lei de Lambert-Beer	25
2.8.4 Desvios da Lei de Lambert-Beer	27
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE.....	29
3.1.1 Caracterização da Casca do Abacaxi.....	29
3.2 DETERMINAÇÕES DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	29
3.3 DETERMINAÇÕES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	30
3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS POR ESPECTROFOTOMETRIA	31
3.4.1 Reagentes, soluções e amostras.....	31
3.4.1.1 Solução de PAR.....	31

3.4.1.2 Solução tampão de Bórax	31
3.4.1.3 Soluções estoque dos analíticos.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO(II) UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	33
4.1.1 Determinação das concentrações das soluções de chumbo	33
4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CHUMBO (II) EM CASCA DO ABACAXI.....	34
4.2.1 Cinética de Adsorção.....	34
4.2.2 Isotermas de Adsorção.	37
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
REFERENCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

O Meio Ambiental atualmente vem enfrentando problemas graves no que diz respeito a contaminação da água por metais pesados. Quando essa concentração excede de um determinado controle pode causar transtornos incalculáveis aos seres vivos, sendo assim, é de grande importância a utilização de técnicas que reduzam ou até mesmo elimine a concentração de metais nos efluentes líquidos, minimizando esses danos.

As principais fontes de poluição por metais pesados são aquelas provenientes dos efluentes industriais, da mineração e das lavouras (Aguilar Palermo e Novaes, 2002). Estes metais quando lançados sem tratamento prévio são altamente móveis no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar (Bailey et al., 1999; Kumar e Bandyopadhyay, 2006). A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza carcinogênica e tóxica (Johnson et al., 2002; Gupta e Ali, 2004). A International Agency for Research on Cancer (IARC) considera que alguns metais de transição sejam responsáveis por alguns tipos de câncer (Farajzadeh e Monji, 2004; IARC, 2006; Williams, 2000).

O chumbo é encontrado na natureza acumulado em minas como resultado dos processos de diferenciação que ocorreram durante a evolução do planeta. Os resíduos de chumbo são classificados pelas normas brasileiras como perigosos. A exposição ao chumbo utilizado em diversos tipos de indústrias (mineração, cerâmica, baterias, pintura) é cada vez mais comum e os desastres são descobertos apenas anos ou décadas mais tarde. O contato humano com o chumbo pode levar a distúrbios de praticamente todas as partes do organismo - sistema nervoso central, sangue e rins - culminando com a morte. Em doses menores, acarreta alteração na produção de hemoglobina e em processos bioquímicos cerebrais causando alterações psicológicas e comportamentais. Devido a sua baixa solubilidade, a absorção dá-se principalmente por via oral ou respiratória (FERREIRA et al., 2007).

Um método alternativo bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais tóxicos em solução aquosa é a adsorção (Gupta e Ali, 2000; Sousa et al., No prelo). O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo. Porém, o alto custo deste material é um sério problema (Gupta et al., 2003; Pollard et al., 1992). Entretanto, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada para este objetivo (Saeed et al., 2005; Horsfall, et al., 2006; Agarwal et al., 2006).

Nos últimos anos a adsorção tem aparecido como uma técnica de grande significância para o tratamento de efluentes industriais, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais, onde alguns são obtidos de subprodutos da indústria (resíduos industriais) e da agricultura (resíduos culturais). Estudos têm comprovado a eficiência desses adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados por derivados de petróleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas (SILVA et al., 2010).

O uso de biomassas regionais desponta para a possibilidade de se obter um processo eficiente e economicamente viável para descontaminação de efluentes. Estudos realizados nos últimos anos comprovam a eficácia deste tipo de material para diversos tipos de poluentes: na remoção de corantes (LEAL, 2003; CHAVES, 2008; CHAVES, 2007). Um fator que tem incentivado a investigação de novas biomassas adsorventes, como alternativas para o tratamento de efluentes, é o fato de ser uma tecnologia de baixo custo. Diferentes tipos de adsorventes têm sido experimentados por muitos pesquisadores, tais como casca de banana, casca de arroz, serragem de madeira, casca de laranja, fibra de coco, casca de abacaxi, entre outros (NAMASIVAYAM et al. 2001).

Norteados pelos fundamentos teóricos, anteriormente expostos, o presente trabalho foi direcionado ao estudo da viabilidade do processo de adsorção na remoção de íons metálicos chumbo II de efluentes, utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente. Para atendimento desse objetivo, foram produzidas as curvas cinéticas e as isotermas de equilíbrio, comparando os dados obtidos ao modelo de pseudo-segunda ordem e isoterma de Langmuir, determinando-se os parâmetros referentes ao modelo para avaliação qualitativa e quantitativa do processo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 METAIS PESADOS: ASPECTOS GERAIS

Os metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade. Não fossem eles, seja por uma beleza encantadora, seja por características imediatamente úteis em cada momento próprio, não teríamos chegado até aqui, pelo menos na forma como hoje nos conhecemos (CARDOSO e CHASIN, 2001).

Entretanto, apesar de sua utilidade, nem todos os registros associados aos metais são positivos. Acredita-se que estes talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Isto porque, muitos dos metais, ao lado dos seus indiscutíveis benefícios, também se mostram associados a vários efeitos negativos, no plano coletivo e no individual. A bem da verdade, esses fatos negativos não derivaram de malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados, que por várias vezes deles foram feitos (MARTINS e LIMA, 2001).

Todos os elementos na natureza podem ser classificados como metais e não metais. Inúmeras definições refletem as diferentes propriedades dos metais. Uma definição geral, baseada nas propriedades físicas dos elementos, é a de que metais é um grande grupo de substâncias de aparência opaca, que formam ligas, conduzem calor e eletricidade e que são, usualmente, maleáveis. Mais de 80 dos 125 elementos conhecidos se enquadram nesta definição. Além destes, existem outros elementos cujas propriedades físicas são intermediárias às dos metais e não metais, e são chamados de metalóides, tais como arsênio, boro, silício e telúrio. Entretanto, em termos de potencial de toxicidade, os metalóides são considerados como sendo metais, com exceção do silício. Existem ainda alguns cátions metálicos de baixa massa molecular que não apresentam propriedades físicas semelhantes às dos outros metais, tais como cálcio, sódio, potássio e magnésio. No entanto, estes cátions são importantes em termos de saúde devido a seu papel essencial no metabolismo dos mamíferos (ERG, 2003).

2.1.1 Metais pesados

A expressão “metal pesado” está relacionada ao conjunto de elementos químicos pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica maior que $5,0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou massa atômica maior que 20 u.m (Matos *et al.*,

1996).Dentre os metais, os chamados “metais pesados” são os que apresentam maior potencial de poluição e toxicidade (PAOLIELLO E DE CAPITANI, 2003).

A presença de metais pesados muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e seus efeitos podem ser controlados, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais pesados (Baird, 2002).

2.1.2 Contaminação Ambiental por Metais Pesados

Embora a poluição seja freqüentemente relatada como um produto do desenvolvimento da tecnologia moderna, a poluição ambiental causada por metais pesados começou com a domesticação do fogo. Nas cavernas, durante a queima da lenha e a deposição de pequenas quantidades de traços de metais nesse ambiente, seus níveis foram alterados. Com a descoberta da mineração e das técnicas de manuseio dos metais pesados na Era Antiga, estava formado o elo estreito entre a poluição por metais e a história da humanidade. Nesta época, a mineração e o comércio de minérios foram elementos-chave da economia e as técnicas de recuperação de metais constituíram um avanço tecnológico importante para as culturas antigas (Paoliello e De Capitani, 2003).

Metais pesados são freqüentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração, embora as águas naturais também possam conter metais tóxicos. Os efeitos nocivos à saúde humana são relatados com freqüência e mais recentemente, os efeitos potencialmente perigosos ao sistema endócrino têm sido reportados (ALPATOVA et al., 2004).

2.1.3 Toxicidade dos Metais Pesados

Em algumas situações pode ocorrer um aumento na concentração de metais pesados nos meios aquático, terrestre e atmosférico, gerando concentrações potencialmente tóxicas, às quais grupos populacionais podem estar expostos. Essas exposições podem ocorrer de forma aguda (a mais conhecida), ou de forma crônica, quando, por vezes, fica mais difícil estabelecer o binômio causa-efeito (VAZ e LIMA, 2003).

A toxicidade dos metais pesados depende consideravelmente da forma química do elemento, isto é, de sua especiação. A especiação tem relação direta com a solubilidade, biodisponibilidade e persistência dos metais e compostos metálicos no meio ambiente. Diferenças no potencial de toxicidade entre os vários compostos inorgânicos de um metal podem estar relacionadas à solubilidade e a sua tóxica cinética. A toxicidade das espécies orgânicas dos metais tem um comportamento biológico distinto dos compostos inorgânicos, podendo ser mais ou menos tóxicas; por exemplo, compostos de arsênio inorgânico, tais como As(III) e As(V), são muito tóxicos, podendo apresentar até efeitos cancerígenos em exposições duradouras; todavia, as suas formas orgânicas, presentes em frutos do mar, não apresentam toxicidade significativa para humanos quando comparadas às formas inorgânicas. Por outro lado, a espécie orgânica de mercúrio, metil-mercúrio, que também é comum de ser encontrado em frutos do mar, apresenta efeitos teratogênicos e neurotóxicos, mesmo em pequenos níveis de exposição (ERG, 2003).

2.2 CHUMBO

Elemento químico pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, representado pelo símbolo Pb. Possui número atômico 82 e número de massa 207,2 u.m. É encontrado na natureza principalmente como minério de chumbo (galena, PbS). Este elemento tem apenas uma única variedade alotrópica e possui baixo ponto de fusão. É usado na produção de baterias e adicionado à gasolina como aditivo antidetonante. É também utilizado na fabricação de tintas, pigmentos e em alguns produtos químicos (Lee, 1996; Gupta *et al.*, 2001; Meena *et al.*, 2005).

Este elemento constitui um veneno cumulativo e seu uso vem diminuindo nos últimos anos, devido a sua natureza tóxica. Dentre as principais enfermidades causadas por este metal, destacam-se: saturnismo, que consiste em distúrbios no sistema nervoso central, tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, deficiência dos músculos extensores, etc. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizado por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias (Williams, 2000; Ayyappan *et al.*, 2005). A United State Environmental Protection Agency (USEPA) classifica o chumbo como um provável causador de câncer em humanos (Williams, 2000; Gupta *et al.*, 2001; Meena *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal é de 0,5 mg/L Pb.

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A atração e fixação do adsorbato à superfície do adsorvente ocorrem através de forças físicas (adsorção física) ou interações químicas (adsorção química). As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas, que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

O processo de adsorção tem se mostrado como um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados sendo necessário pesquisar materiais de baixo custo para serem utilizados industrialmente. A biossorção, fenômeno de adsorção observada na biomassa viva ou morta, tem ganhado credibilidade pelo reconhecimento da biomassa como um material adsorvente de baixo custo e abundante (YAMAURA, 2008).

A utilização de biomassas residuais para tratar efluentes tem despertado grande interesse nos últimos anos por serem materiais naturais, praticamente sem custo. Se houver a

possibilidade de recuperação do metal adsorvido por um processo de dessorção, tanto o adsorvente quanto o metal capturado podem ser reutilizados, representando uma vantagem econômica adicional (MOREIRA et al., 2000).

A estrutura química da biomassa vegetal possui diferentes grupos funcionais, como carboxil, carbonil, cetona, sulfato, fosfato e amino, responsáveis pela biossorção (YAMAURA et al., 2008). O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996).

2.4 ADSORVENTES

Em geral os adsorventes são materiais que possuem alto valor de porosidades e com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. Dessa forma o processo de adsorção consiste na seqüência de operações de transferência de massa através das quais o soluto é transportado no interior do adsorvente em que está sendo adsorvido.

Para alcançar um alto grau de adsorção é fundamental a escolha correta do adsorvente. No processo de separação o adsorvente deve conter uma alta área específica, a qual implica uma estrutura extremamente porosa, com microporos. De acordo com Ruthven (1996), em um processo de separação por adsorção, o adsorvente deve apresentar as seguintes características: alta seletividade, adsorção preferencial de um componente em uma mistura; área superficial específica, possibilitando o uso de equipamentos economicamente viáveis; estabilidade, boa resistência para suportar o manuseio e capacidade de regeneração por dessorção.

As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida e do tamanho e distribuição do poro, de maneira geral os adsorventes podem ser classificados de acordo com o tamanho de seus poros. De acordo com Brandão (2006) os sólidos adsorventes podem ser classificados em: microporosos ($d_p = 20 \text{ \AA}$); mesoporosos ($20 \text{ \AA} < d_p < 200 \text{ \AA}$) e macroporosos ($d_p > 200 \text{ \AA}$).

O tamanho do poro determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente, portanto o tamanho do poro e sua distribuição é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (SOUZA et al., 2003).

Na utilização de remoção de poluentes contaminados de metais pesados, vários adsorventes podem ser utilizados, usualmente os de origem orgânicos natural e orgânicos sintético. Porém a tecnologia vem buscando por métodos economicamente viáveis e com menor impacto ambiental (BARROS et al, 2004).

2.4.1 Casca do Abacaxi como Adsorvente

O abacaxi (*Ananascomosus*) é uma fruta das regiões tropicais e subtropicais, consumido em todo o mundo, tanto ao natural quanto na forma de produtos industrializados. Este fruto é extensivamente cultivado em Havaí, Filipinas, Caribe, Malásia, Austrália, México, África do Sul e Brasil. A produção brasileira de abacaxis atingiu mais de 1,70 bilhão de frutos em 2007, e a estimativa para 2008 é de cerca de 1,75 bilhão de unidades. Esse incremento representa um acréscimo de 2,54% na produção nacional (IBGE, 2008), caracterizando o como um dos grandes produtores mundiais de abacaxi, sobretudo das variedades Pérola e SmoothCayenne (CAMPOS, 2007).

2.5 BIOMASSA

Para definição de biomassa ainda não existe um termo unificado. Segundo Viana et al. (2004), o termo biomassa é utilizado para designar uma série de materiais orgânicos, como os resíduos agrícolas, que podem ser direta ou indiretamente empregados para a geração de combustíveis, como etanol, metanol, biogás, carvão vegetal e óleos.

Em relação a sua origem a biomassa pode ser dividida em três tipos, segundo Viana et al. (2004)

- *Biomassa Florestal* – restos de madeiras de atividades industriais, lenhas e resíduos florestais.
- *Resíduos Urbanos* – são os que fazem parte de lixo doméstico como plásticos, papel, tecidos e efluentes industriais do setor agroalimentar.
- *Biomassa Agrícola* - estrume, casca de arroz, casca da banana, casca de abacaxi, mesocarpo de coco e bagaço de cana-de-açúcar.

A biomassa que possui característica hidrofóbica, somada a alta porosidade, desempenha uma interação de força capilar no sentido de adsorção de óleo. Estes tecidos vegetais com elevada área superficial, adsorvem contaminantes orgânicos por mecanismos físico-químicos análogos ao carvão ativado (RUBIO et al., 2003).

2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna. O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa.

Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino. Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. A resistência oferecida pelo filme líquido externo pode ser eliminada se o sistema for submetido à agitação (SOUZA, 2011).

2.6.1 Modelos de Pseudo-primeira ordem de Lagergren e Pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay.

A determinação de parâmetros cinéticos é importante no controle da eficiência dos processos de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são tradicionalmente utilizados na avaliação cinética de processos de interações em interfaces sólido/solução. A equação de pseudo-primeira ordem sugerida inicialmente por Lagergren basear-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda ordem é útil para prever o comportamento sobre uma vasta extensão da adsorção e assume que a adsorção química é a etapa dominante do processo, na qual envolvem forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente (LOPES, et.al. 2003).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela equação (2):

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

Nessas equações, Q_e e Q_t representam as quantidades do soluto adsorvidas no adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 e K_2 são as constantes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Gráficos de $\ln(Q_e - Q_t) \times t$ produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a $-K_1$ e os coeficientes lineares iguais a $\ln Q_e$. E os gráficos de $t/Q_t \times t$ produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a $1/Q_e$ e os coeficientes lineares iguais a $1/(K_2 Q_e^2)$.

Simplificando a equação 2, obtemos a equação (3):

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

2.7 EQUILÍBRIOS EM ADSORÇÃO

A relação entre a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de sólidos e sua concentração na fase fluida em equilíbrio, à temperatura constante, é dada por uma isoterma de adsorção. As informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio (MORENO-CASTILLHA, 2004).

2.7.1 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

Em um processo de adsorção, a construção de isotermas é importante na análise da interação entre o adsorbato e o adsorvente. Muitas vezes, a forma das isotermas pode fornecer informações qualitativas da natureza das interações sólido/solução. No entanto, é necessário estabelecer a mais apropriada correlação para as curvas de equilíbrio. Uma adequada descrição (representação) matemática dos dados é fundamental na obtenção de parâmetros termodinâmicos e permite a análise dos processos de adsorção, bem como a comparação de procedimentos de adsorção para diferentes sistemas ou condições (GIMBERT, et.al, 2008).

2.7.2 Lei de Henry

Para a adsorção física numa superfície homogênea, em concentrações suficientemente baixas, a isoterma de equilíbrio pode ser aproximada por uma relação linear do tipo:

$$q = K \cdot c \quad (4)$$

q = concentração da fase adsorvida (g do soluto/100g de sorvente)

K = constante de Henry

c = concentração do adsorbato na fase fluida

Fisicamente, K representa uma situação onde a fase adsorvida está tão diluída que há competição na superfície dos sítios nem interações significantes entre as moléculas adsorvidas.

2.7.3 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é o mais simples para descrever a adsorção em multicamadas, que é representado pela isoterma do tipo I. Essa isoterma pode ser considerada como o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente. Esse modelo considera que ocorre apenas adsorção monomolecular, ou seja, cada sítio pode abrigar apenas uma única molécula, a adsorção é localizada (há um número fixo de sítios no sólido e localização bem definida), a energia de adsorção de todos os sítios são iguais, cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada), não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios, e no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (ATKINS, 1994; COONEY, 1999). A isoterma de Langmuir é definida pela Equação 5.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (5)$$

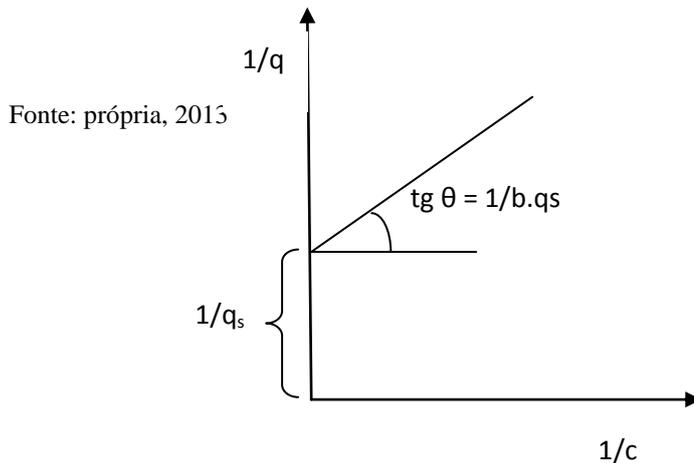
Em que, q/q_s = taxa de adsorção; q_s é a máxima capacidade de adsorção; b é o parâmetro da equação de Langmuir e c é a concentração do adsorbato na fase líquida.

Os valores de b e q_s do modelo de Langmuir são determinados através da reorganização da equação 5 para a forma linear:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{b \cdot q_s} \times \frac{1}{c} \quad (6)$$

Evidencia-se que o gráfico de $1/q$ contra $1/c$ será uma linha reta cuja inclinação e interseção fornece os valores de b e q_s (Figura 1).

Figura 1 – Equação de Langmuir linearizada segundo a equação 6.



Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos, particularmente em fase gasosa. A heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a discrepâncias entre a teoria e os resultados experimentais, levando à determinação de parâmetros sem significado físico.

O modelo de Langmuir pode ser estendido para sistemas binários e multicomponentes.

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 c_1}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2 + \dots} \quad (7)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2 + \dots} \quad (8)$$

2.8 ESPECTROFOTOMETRIAS COMO TÉCNICAS ANALÍTICA

A espectrofotometria é uma técnica analítica que utiliza a luz para medir a concentração de espécies químicas. Este método analítico baseia-se na interação (absorção e/ou emissão) da matéria com a energia radiante, ou seja, radiação eletromagnética quando os

elétrons se movimentam entre níveis energéticos (a partir da absorção luminosa, a energia da espécie é aumentada e há promoção deste para um estado excitado que possui maior energia que o seu estado fundamental). Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos, por exemplo, identificar substâncias com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância.

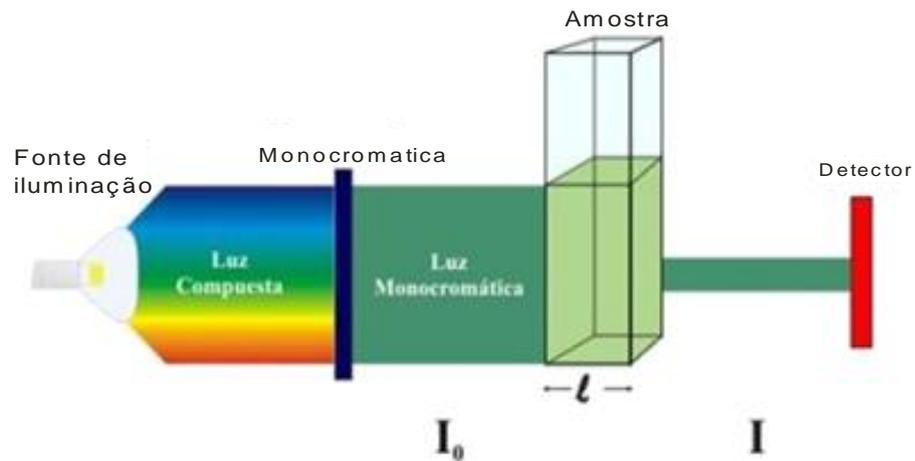
Para determinação da concentração de um soluto em uma amostra por espectrofotometria, temos a comparação da absorbância da amostra com uma solução padrão, na qual já é conhecida a concentração do soluto. Em geral, é utilizada uma solução-padrão com diferentes concentrações (padrões de referência), que tem sua absorbância determinada. Esses padrões são preparados diluindo-se a solução-padrão na proporção necessária para a obtenção das concentrações desejadas. Com os valores de absorbância e de concentração conhecidos, pode-se traçar um gráfico cujo perfil é conhecido como “curva-padrão” ou “curva analítica”.

O conhecimento da absorção de luz pela matéria é a forma mais usual de determinar a concentração de compostos presentes em solução. A maioria dos métodos utilizados em bioquímica clínica envolve a determinação espectrofotométrica de compostos corados (cromóforo) obtidos pela reação entre o composto a ser analisado e o reagente (cromo gênico), originando um produto colorido. Os métodos que se baseiam nesse princípio são denominados métodos colorimétricos, os quais geralmente são específicos e muito sensíveis.

2.8.1 Natureza da cor

A intensidade da cor de uma solução é proporcional à concentração das moléculas absorventes de luz. Quanto mais concentrada for a solução, maior será a absorção de luz. Por outro lado, a cor da solução é determinada pela cor da luz transmitida, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Transmissão de luz por uma solução.



Fonte: COLEMAN, 2011.

Concluindo, uma solução aparece como branca porque transmite luzes de todas as cores; quando absorve luzes de todas as cores, a solução é preta. Finalmente, a solução é verde quando absorve luz vermelha e transmite luz verde (amarelo + azul), a qual é denominada luz complementar.

2.8.2 Propriedades da luz

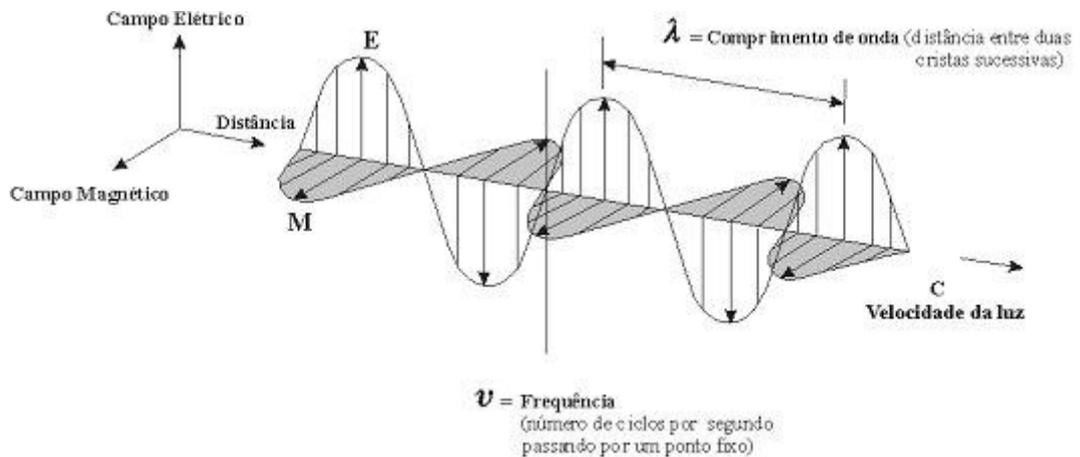
A luz é uma forma de radiação eletromagnética que possui características de onda e de partícula (fóton). As ondas luminosas consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes, perpendicularmente orientados. Para simplificar, a Figura 4 mostra uma onda plano-polarizada. Nesta figura, o campo elétrico está no plano xy e o campo magnético está no plano xz . O movimento ondulatório é caracterizado pelo comprimento de onda (λ), o qual corresponde à distância linear entre duas cristas, medido em nanômetros (nm), que corresponde a 10^{-9} m. a frequência, ν , é o número de oscilações completas que a onda faz a cada segundo. A unidade de frequência é uma oscilações por segundo e também chamada de Hertz (Hz)(HARRIS, 2007).

A relação de comprimento de onda e frequência é:

$$\nu \lambda = c \quad (9)$$

c = velocidade da luz

Figura 3 – Onda eletromagnética.



Fonte: COLEMAN, 2011.

O conteúdo energético da luz é inversamente proporcional ao comprimento de onda, de tal forma que a luz violeta de $\lambda = 380 \text{ nm}$ é bem mais energética do que a luz vermelha de $\lambda = 700 \text{ nm}$. Dentro do exposto podemos dizer que a luz é constituída de partículas de energia denominadas fótons, onde cada fóton transporta uma quantidade de energia E, que é dada por:

$$E = h\nu \quad (10)$$

$E = \text{quantidade de energia}$

$h = \text{constante de planck}$

O conteúdo energético está intimamente relacionado com o comprimento de onda. A absorção de luz pela matéria envolve a incorporação da energia contida no fóton à estrutura das moléculas absorventes.

Quando isso acontece, as moléculas absorventes passam do estado fundamental (estado energético mais baixo) para o estado excitado (estado energético mais alto).

Contudo, a duração do estado excitado normalmente é breve, e a molécula retorna ao estado fundamental após aproximadamente 10^{-8} segundos. Geralmente, o retorno ao estado fundamental libera energia na forma de calor. Portanto, quando um feixe de luz monocromática (um comprimento de onda) atravessa uma solução que contém moléculas absorventes, parte das ondas eletromagnéticas seria absorvidas pelas moléculas presentes na

solução, assumindo o estado excitado, as quais retornariam a seguir ao estado fundamental, liberando a energia na forma de calor

O fenômeno de absorção implica que o conteúdo energético do fóton seja igual à quantidade de energia necessária para que a molécula ou átomo passe do estado fundamental para o excitado. Quando o conteúdo energético do fóton for maior ou menor do que a quantidade de energia necessária para o composto passar do estado fundamental para o excitado, o fenômeno de absorção não ocorre.

Assim, deve-se utilizar um feixe de luz monocromática de comprimento de onda adequado, capaz de excitar o composto estudado, nos métodos de dosagem colorimétrica. O procedimento para escolha do melhor comprimento de onda é simples e consiste em submeter uma solução a feixes de luzes monocromáticas de diferentes comprimentos de onda e verificar qual deles é mais absorvido pela solução.

2.8.3 Lei de Lambert-Beer

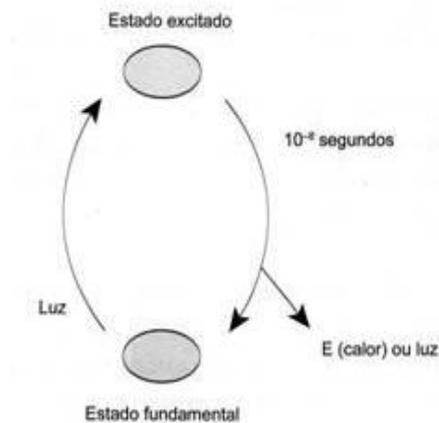
Lambert estudou a transmissão de luz por sólidos homogêneos. Beer estendeu o trabalho de Lambert ao estudo de soluções. Podem-se apresentar as conclusões dos dois pesquisadores na forma de uma lei conhecida como a Lei de Lambert-Beer. Através dessa lei, intensidades da radiação incidente e emergente podem ser relacionadas com as concentrações do material presente na solução.

Lambert (1870) observou a relação entre a transmissão de luz e a espessura da camada do meio absorvente. Quando um feixe de luz monocromática, que contém somente um comprimento de onda, atravessava um meio transparente homogêneo, cada camada deste meio absorvia igual à fração de luz que atravessava, independentemente da intensidade da luz que incidia. A partir desta conclusão foi enunciada a seguinte lei: "*A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente*".

Beer em 1852 observou a relação existente entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz. Certa solução absorve a luz proporcionalmente à concentração molecular do soluto que nela encontra, isto é, "*A intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente*".

As leis de Lambert-Beer são o fundamento da espectrofotometria. Elas são tratadas simultaneamente, processo no qual a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da solução (I), conforme se pode observar na Figura 4.

Figura 4 – Absorção de luz pela matéria.



A lei de Lambert-Beer pode ser expressa matematicamente pela equação 11:

$$T = e^{-a \cdot l \cdot c} \quad (11)$$

Onde:

T = Transmitância

e = Logaritmo Natural de Euler

a = Constante

l = Espessura da solução

c = Concentração da solução (cor)

Convertendo a equação para forma logarítmica, resulta em:

$$-\ln T = a \cdot l \cdot c \quad (12)$$

Utilizando-se logaritmo na base 10, o coeficiente de absorção é convertido no coeficiente de extinção K . assim: $-\log T = k \cdot l$.cem que: $k = a/2.303$.

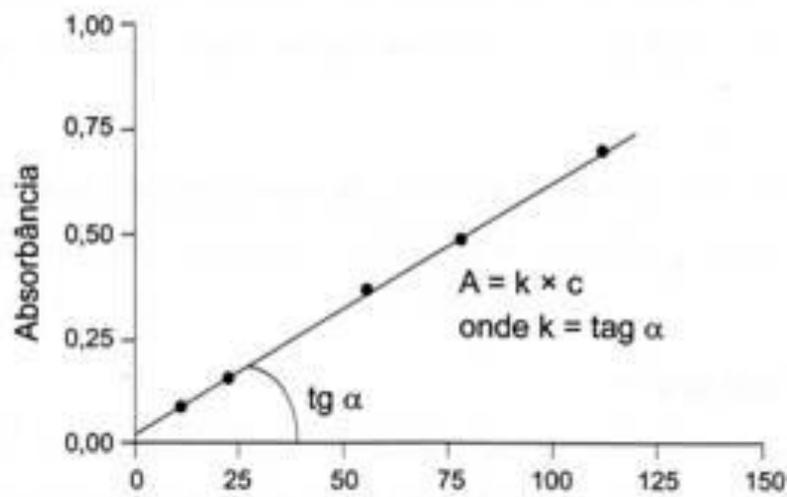
As determinações das concentrações de compostos, o " l " (caminho óptico), são mantidas constantes e têm grande importância para os bioquímicos, portanto:

$$-\log T = k'.c \quad (13)$$

Onde: $k' = k.l$

O $-\log (I/I_0)$ foi denominado densidade óptica (DO) ou absorvância (A) ou extinção (E). Portanto, $A = k'.c$. A relação entre A e a concentração da solução é linear crescente, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Curva de absorvância *versus* concentração de glicose (mol/mL).



Comparando com a equação da reta tem-se:

$$y = a .(x) + b; A = k' . c + 0,02.$$

2.8.4 Desvios da Lei de Lambert-Beer

Nem todas as reações colorimétricas seguem a lei de Lambert-Beer, sendo esta válida para condições restritas, em que:

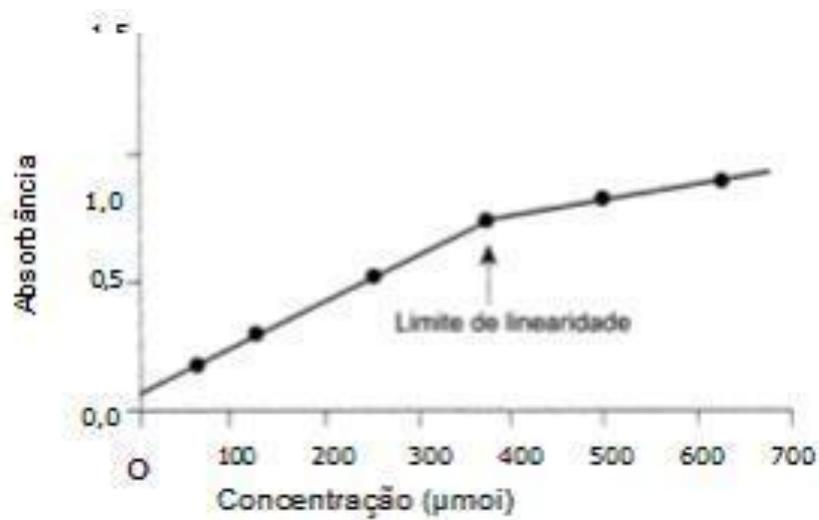
- A luz utilizada é aproximadamente monocromática;
- As soluções a serem analisadas estejam diluídas (baixas concentrações);
- Não devem estar presentes na mesma solução mais de uma substância absorvente de luz;

O aumento da concentração da substância analisada não altera as características químicas do meio. A principal causa de desvios da lei é a utilização de soluções concentradas, no qual o aumento na concentração é acompanhado pelo aumento crescente e proporcional de

A, até um ponto limite. A partir deste ponto (soluções concentradas), deixa de existir a proporcionalidade linear entre os valores (Figura 6).

Limite de linearidade representa o limite de concentração para a qual a lei de Lambert-Beer é válida. Para concentrações superiores ao limite de linearidade observado no desvio da lei de Lambert-Beer, deixa de existir a proporcionalidade linear entre concentração e absorvância.

Figura 6 – Gráfico da absorvância em função da concentração.



3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

3.1.1 Caracterização da Casca do Abacaxi

Inicialmente, cortou-se a casca do Abacaxi, em pedaços de aproximadamente 15cm. Estes, foram secos em uma estufa por cerca de 24 horas a uma temperatura de 80°C, eliminando-se mais de 80% de umidade, observou-se assim, que 17% da casca representava a parte sólida. Posteriormente, trituraram-se as cascas utilizando-se um liquidificador industrial. Separou-se a biomassa em peneiras com granulométrica de 1,69mm.

Figura 7 – Biomassa pronta para ser utilizada na adsorção.



Fonte: Própria, 2013.

3.2 DETERMINAÇÕES DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Inicialmente variou-se o tempo de contato da biomassa, de 5 a 60 minutos com intervalo de 5min entre as medidas, com uma solução nítrica com concentração de 625mg/L do chumbo. Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26 mL das soluções, para cada ensaio. Os Erlenmeyer de 125 ml foram colocados em um agitador do tipo eletro-ímã, mantendo-se a

rotação constante durante o experimento. Para evitar perdas por respingos os recipientes utilizados foram tampados durante todo o período. Após o tempo as amostras foram filtradas, retirou-se 1 mL da amostra e diluiu em 50mL de água destilada, para a determinação da concentração de chumbo remanescente. As concentrações das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A porcentagem de adsorção foi calculada estabelecendo uma relação entre as concentrações iniciais (C_i) e as concentrações finais da fase fluida (C_f), representada pela Equação 14:

$$\% \text{ adsorvido} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (14)$$

3.3 DETERMINAÇÕES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26 mL de uma solução nítrica variando as concentrações de 125mg/L a 625mg/L do chumbo. Os Erlenmeyer foram colocados em uma mesa agitadora em rotação constante de 180 rpm durante um tempo de 60 mim. Após o tempo as amostras foram filtradas, retirou-se 1 mL da amostra e diluiu em 50mL de água destilada, para a determinação da concentração de chumbo remanescente. As concentrações das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A quantidade do metal adsorvido q (mg/g) foi calculada subtraindo-se a concentração da solução inicial C_i (mg/L) da solução final C_f (mg/L) multiplicando o valor obtido pelo volume da solução V (0,026L) e dividindo pela massa do adsorvente m (0,6g), conforme expresso pela Equação 15:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (15)$$

Os estudos de equilíbrio da adsorção do Pb(II) foi processado utilizando o modelo clássico de Langmuir, que descreve o equilíbrio estabelecido entre os íons de chumbo adsorvido na biomassa e os íons que ficam na solução. A expressão de Langmuir é dada conforme a Equação 16:

$$q = \frac{Q_e b C_f}{1 + b C_f} \quad (16)$$

Na qual b e Q_e são constantes do modelo de Langmuir relacionadas com a capacidade de adsorção.

3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS POR ESPECTROFOTOMETRIA

Nesta etapa foi usado um aparelho espectrofotômetro para determinação das concentrações de chumbo.

As determinações da concentração de chumbo foram realizadas com o agente complexante PAR 4-(2-piridilazo resorcinol) na forma de sal sódico, em concentrações pré-determinadas. Inicialmente, foi verificado o espectro de absorção do PAR e das soluções contendo nitrato de chumbo no intervalo de 300 a 650 nm, estabelecendo-se como adequado para as medidas de concentração o comprimento de onda de 547 nm segunda a literatura por meio de uma curva de calibração, cada leitura de absorbância foi convertida em concentração de chumbo correspondente.

3.4.1 Reagentes, soluções e amostras

3.4.1.1 Solução de PAR

A solução estoque de PAR ($C_{11}H_8N_3NaO_2H_2O$) foi preparada dissolvendo 0,0230 g de PAR em 100 mL de água destilada, esta foi acondicionada em um frasco de polietileno envolvido em papel alumínio, sendo posteriormente diluída 30mL desta para 100mL de água. Estas soluções apresentam estabilidade de aproximadamente 30 dias.

3.4.1.2 Solução tampão de Bórax

A complexação do metal chumbo com o PAR foi realizada em pH próximo de 9,0, para garantir esta faixa de pH foi utilizado uma solução de tampão de bórax (tetraborato de sódio- $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) a 0,05mol/L.

3.4.1.3 Soluções estoque dos analíticos

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de nitrato de chumbo na concentração de 1000 ppm, pela dissolução em água de quantidade suficiente do reagente. Posteriormente uma alíquota deste padrão foi diluída a várias concentrações menores, para serem analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

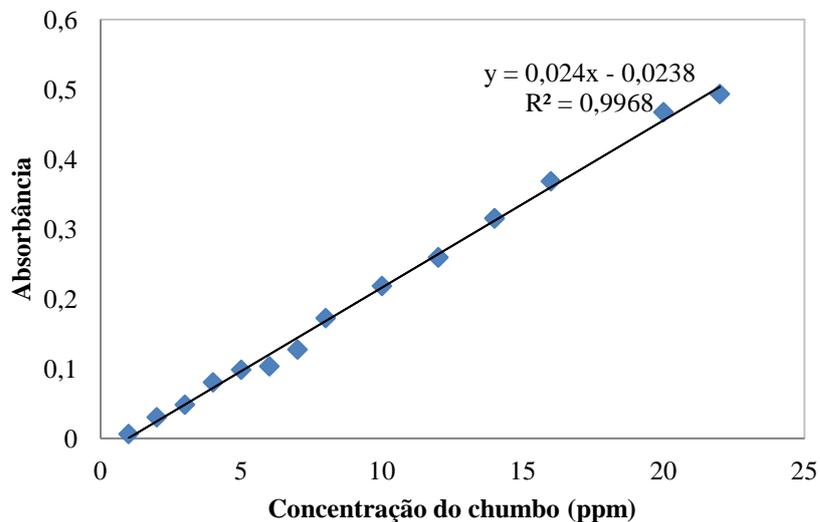
4.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO(II) UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

O estudo compreendeu na realização de ensaios com o objetivo de identificar os parâmetros mais adequados para leitura espectrofotométrica das concentrações do chumbo II. A literatura registra grande variedade de publicações utilizando o 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) para análise de metais, destacando a vantagem da solubilidade em água, o que facilita o trabalho experimental.

4.1.1 Determinação das concentrações das soluções de chumbo

Para efeito das medidas de concentração, foi utilizado o comprimento de onda de 547 nm, no qual foram realizadas as leituras para curva de calibração, visualizada na Figura 8.

Figura 8 - Curva de calibração do chumbo



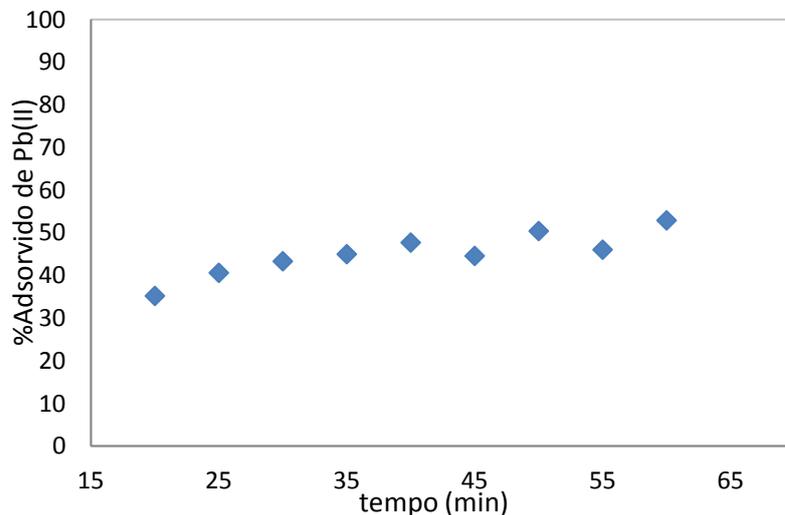
Fonte: própria, 2013.

O método mostrou-se preciso, apresentando coeficientes de variação pequenos para as determinações das concentrações de chumbo dentro dos limites de validade dos dados experimentais.

4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CHUMBO (II) EM CASCA DO ABACAXI

Os resultados obtidos considerando o tempo de contato do chumbo II em casca de abacaxi, partindo de uma concentração inicial de 625mg/L do metal em pH 5, estão representados na Figura 9.

Figura 9 - Adsorção do Pb^{2+} na biomassa em função do tempo de contato.



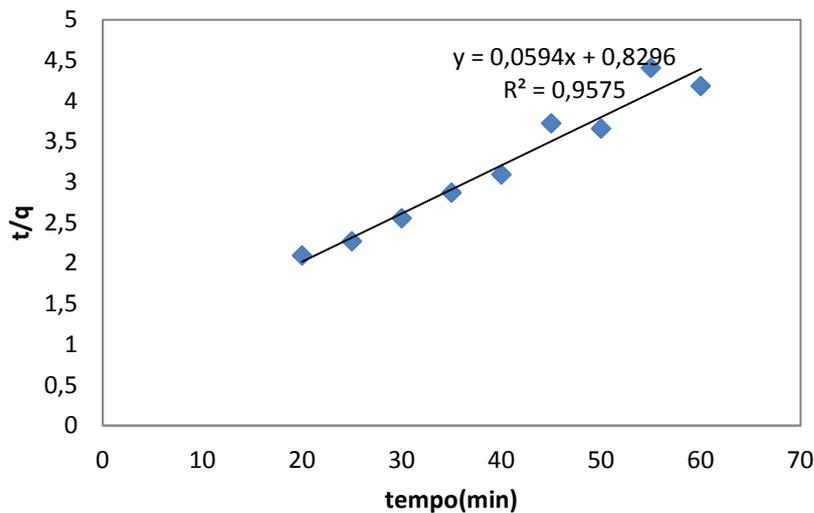
Fonte: própria, 2013.

O estudo de adsorção em função do tempo de contato para o contaminante apresenta resultados satisfatórios devido à boa capacidade de adsorção da biomassa com percentual máximo atingido aproximadamente de 53% de remoção do chumbo no efluente.

4.2.1 Cinética de Adsorção

Os valores foram avaliados aplicando-se ao modelo de Pseudo- segunda- ordem de Ho e Mckay, Na figura 10- Esta representada a equação Linearizada para obtenção dos parâmetros para modelagem cinética.

Figura 10- Equação de Ho & Mccay linearizada para adsorção do Pb^{2+} .



Fonte: Própria, 2013.

O valor de h indica a velocidade de adsorção inicial, dada pelo produto entre a constante de velocidade e o quadrado da quantidade adsorvida e os outros parâmetros foram obtidos pelo gráfico t/q x t os valores estão na Tabela 1.

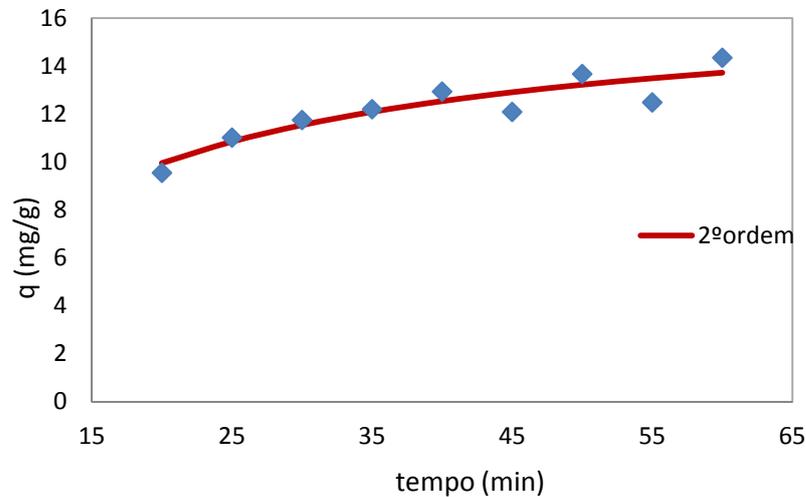
Tabela 1 – Parâmetros cinéticos do processo de adsorção

Metal	Adsorvente	H	K(g/mg.min)	Qe(mg/g)	R ²
Pb^{2+}	Casca do abacaxi	1,20	0,0024	16,94	0,957

Fonte: própria, 2013.

Os resultados obtidos para cinética de adsorção utilizando a casca do abacaxi estão destacados na Figura 11, para concentração inicial de 625mg/L do íon chumbo ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem (Ho & Mccay). O gráfico permite observar a progressão do processo de adsorção sob o foco da quantidade adsorvida do metal por unidade de massa adsorvente q (mg/g), parâmetro indicativo da capacidade adsorvida da biomassa.

Figura 11 - Cinética de adsorção do Pb^{2+} na biomassa ajustada ao modelo Ho & Mccay.



Fonte própria, 2013.

Pôde-se observar que o aumento do tempo de contato entre adsorbato e adsorvente proporcionou um aumento discreto na quantidade adsorvida. Porém, para tempos determinados de contato, houve uma redução na quantidade de chumbo adsorvido. Esse comportamento tem sido observado por outros autores quando da utilização de outras biomassas. A explicação normalmente aceita é de que haja também adsorção de água na estrutura natural, promovendo o colapso dos poros, dificultando assim a entrada de íons chumbo.

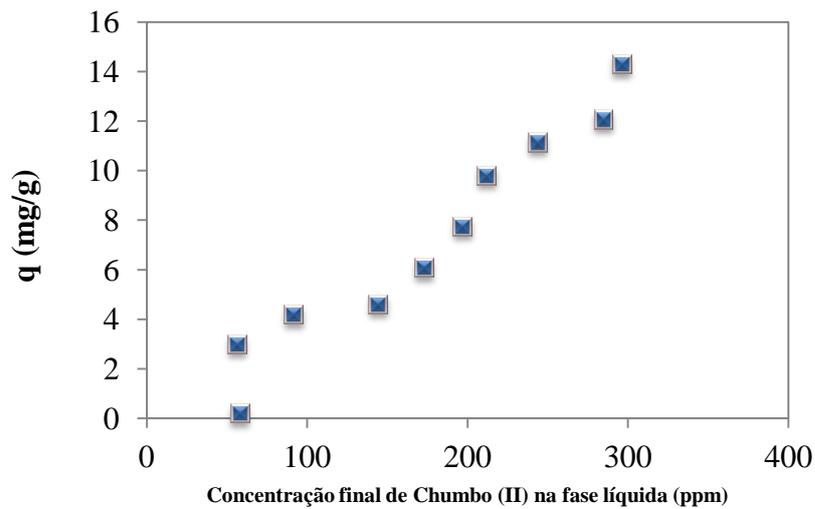
Em 20 minutos de adsorção mais de 35% do metal, cerca de 9,54mg/g, foi removido pela biomassa. Esses dados refletem a afinidade do metal pelo material adsorvente, cursando com uma cinética de adsorção rápida. Tal fato revela boas possibilidades de aplicação do material estudado, visto que indica uma diminuição do tempo do processo, reduzindo os custos operacionais de implantação e dimensionamento, potencializando as aplicações em grande escala.

Essa rápida cinética, embora represente uma vantagem para utilização do material como adsorvente, revela-se uma dificuldade para a modelagem matemática do fenômeno, enfrentada por todos os autores. Adicionalmente, a origem natural da biomassa lhe confere características de não uniformidade da estrutura, fato que torna o processo adsorptivo de difícil previsão visto ser um fenômeno essencialmente de superfície.

4.2.2 Isotermas de Adsorção.

Na Figura 12 – Representada a isoterma de adsorção do Pb^{2+} em casca do abacaxi, estabelece a quantidade de chumbo (II) adsorvido em função da concentração final do Chumbo na fase líquida (ppm).

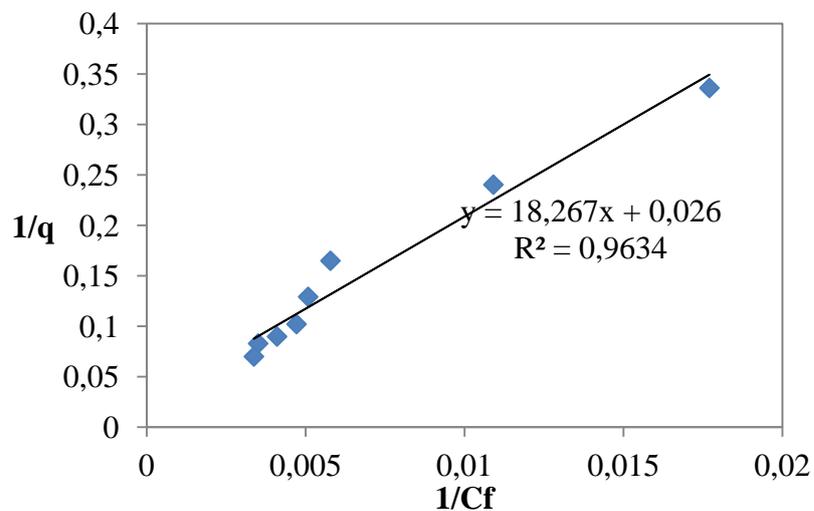
Figura 12 – Isoterma de adsorção do chumbo em casca do abacaxi.



Fonte: Própria, 2013

Na Figura 13 – Esta representada a equação linearizada de Langmuir para a adsorção de Chumbo (II) em casca de abacaxi para determinar os parâmetros de equilíbrio.

Figura 13 - Equação de Langmuir linearizada para a adsorção de Pb^{2+} em casca de abacaxi.



Fonte: própria, 2013.

Os resultados foram avaliados segundo o modelo de Langmuir e os valores obtidos para os parâmetros de equilíbrio, determinados pela linearização do gráfico $1/C_f \times 1/q$, estão apresentados na Tabela 2.

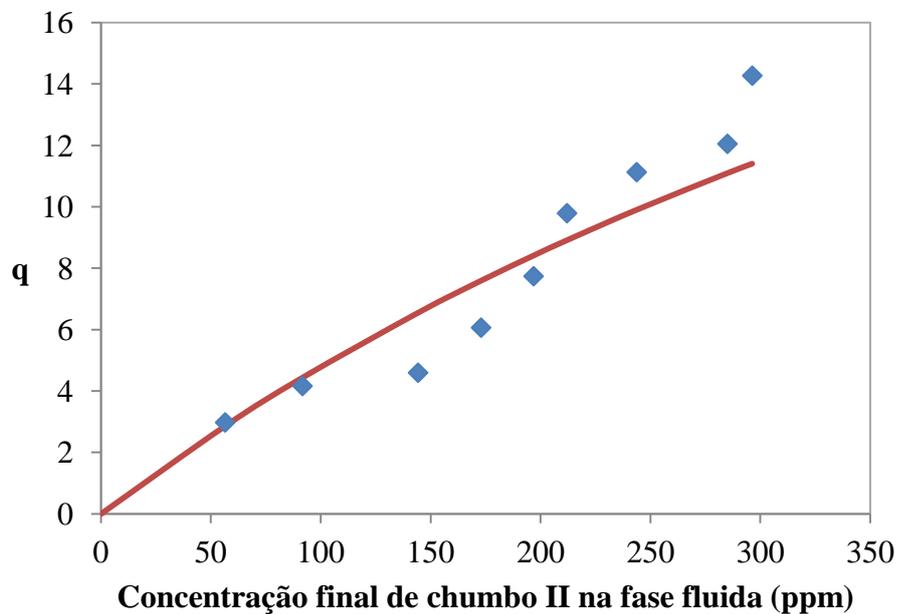
Tabela 2 - Parâmetros de Langmuir

Metal	Adsorvente	Q_s	b	R^2
Pb(II)	Abacaxi	38,46	0,000142	0,9634

Fonte: própria, 2013.

Na Figura 14, está apresentada a isoterma de adsorção ajustada ao modelo de Langmuir. Obtida a temperatura ambiente, no qual foi estabelecida uma relação entre a quantidade do contaminante adsorvida por unidade de massa do adsorvente em função da concentração do chumbo na fase fluida em equilíbrio.

Figura 14 - Isotherma de adsorção do Pb^{2+} em casca do abacaxi ajustada ao modelo de Langmuir.



Fonte: própria, 2013.

A curva representada um modelo linear de adsorção diretamente proporcional a concentração final na fase fluida.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A casca do abacaxi mostrou-se eficiente para a adsorção dos íons metálicos do Chumbo (II) removendo em média 55 % das concentrações iniciais de Pb^{+2} , sendo assim a casca do abacaxi por ser um resíduo natural, abundante, biodegradável, renovável e de baixo custo, apresenta boas perspectivas para ser utilizado em um processo alternativo de tratamento de rejeito para remoção de metais pesados . Entretanto para sua viabilização mais estudos deverão ser realizados tais como a influência do pH, a interferência de outros metais, agentes complexantes e agentes salinos bem como, os testes preliminares em escala piloto.

REFERENCIAS

- ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N., Ultrafiltration of Water Containing Natural Organic Matter: Heavy Metal Removing in the Hybrid Complexation – ultrafiltration process, *Separation and Purification Technology*, 40 (2004) 155-162.
- AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueouschromium (VI) by *Tamarindusindica* seeds. **Bioresourcetechnology**, v. 97, p.949-956, 2006.
- AGUIAR Palermo, M. R. M.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145 1554, 2002.
- AYYAPPAN, R.; SOPHIA, A. C.; SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S. Removal of Pb(II)from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **ProcessBiochemistry**, v. 40, p. 1293–1299, 2005.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D.A review of potentially lowcostsorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- BAIRD, C. (2002). *Química Ambiental*, 2ª ed., Ed. Bookman, Porto Alegre –RS.
- BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. **Processo de Biossorção de Metais Pesados em Bioreatores Carregados com Lodo de Esgoto**, XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (XV COBEQ), Curitiba, Paraná, 2004.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do Bagaço de Cana Como Adsorvente para a Remoção de Contaminantes, Derivados do Petróleo, de Efluentes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – Minas Gerais, p. 160, 2006.
- CAMPOS, E. S. **Purificação e caracterização de bromelina a partir do extrato bruto de ananascomosus por adsorção em leito expandido**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. 2007.
- CARDOSO, L.M.N. e CHASIN, A.A.M. (2001). *Ecotoxicologia do cádmio e seuscompostos*. Cadernos de Referência Ambiental v. 6. Centro de RecursosAmbientais (CRA), Salvador, BA.
- CHAVES, J. A., BEZERRA, C. W., SILVA, H. A.S., SANTANA, S. A. A., VIEIRA, A. P., SOUSA, A. G., **Isotermas de adsorção de diferentes corantes têxteis sobre quitosana**, acesso em 28/06/2009, disponível em: www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/t9.pdf.

CHAVES, K. O., MONTEIRO, C. R. L., MUNIZ, C. R., GOMES, R. B., BUARQUE, H. L. B., **Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *aspergillusniger***, Eng. Sanit. Ambient. vol.13 no.4 Rio de Janeiro Oct./Dec. 2008.

Cooney, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

ERG (2003). *Issue paper on the human health effects of metals*. Draft. Por: Goyer, R. e Golub, M. Submetido a: US EPA – Risk Assessment Forum, August, 2003.

Farajzadeh, M. A.; Monji, A. B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. **Separation and purification technology**, v. 38, p.97-207, 2004.

FERREIRA, J.M; SILVA, F. L. H; ALSINA, O. L. S; OLIVEIRA, L. S. C; CAVALCANTE, E. B; GOMES, W. C. ESTUDO DO EQUILIBRIO E CINÉTICA DA BIOSSORÇÃO DO Pb^{2+} por *saccharomyces cerevisiae*. Quim.Nova, Vol. 30, No. 5, 2007, Disponível <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a26v30n5.pdf> > acesso em 07 fevereiro 2014

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

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fly ash – a sugar industry waste. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, p. 321-328, 2004.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and purification technology**, v.18, p. 131-140, 2000.

GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- aluminium industry waste. **Water research**, v. 35, p. 1125-1134, 2001.

GUPTA, V. K.; JAIN, C.K.; ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research**, v. 37, p. 4038–4044, 2003.

HARRIS, Daniel C.. Fundamentos de espectrofotometria: propriedades da luz. In: HARRIS, Daniel C.. **Análise química quantitativa**. 7. ed. New York: Ltc, 2007. Cap. 18, p. 416-425.

HORSFALL, M. J.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculentacranz*) tuber bark waste. **Bioresource technology**, v. 97, p. 283-291, 2006.

International Agency for Research on Cancer (IARC). The IARC Monographs Series: Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans, <http://monographs.iarc.fr/monoeval/grlist.html>. Acessado em 17 de outubro 2006.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste management**, v.22, p. 471-480, 2002.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource technology**, v. 97, p. 104-109, 2006.

LEAL, C.C.A. et al. **Avaliação da remoção do corante remazolblack B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFPE, Recife, 2003.

Lee, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

MARTINS, I. e LIMA, I.V. (2001). *Ecotoxicologia do manganês e seus compostos*. Cadernos de Referência Ambiental v. 7. Centro de Recursos Ambientais (CRA), Salvador, BA.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; da Costa, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista brasileira de ciências do solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as a adsorbent. **Journal of hazardous materials B122**, p. 161-170, 2005.

McKay, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MOREIRA, R. F. P.; HUMBERTO, J. J., SOARES, J. L., 2000. **Isotermas de Adsorção de Corantes sobre Carvão Ativado**. II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – SC, 85-91.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of Organic Molecules From Aqueous Solutions on Carbon Materials**, 42: 83, 2004.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M.D.; SILVI, K.; BEGUM, R.A.; VANATH, T.; YAMUNA, R.T. Waste Coir Pith – a **Potential Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters**. *Biomass & Energy*, n. 21, p. 477- 483, 2001.

PAOLIELLO, M. M. B e DE CAPITANI, E. M. Chumbo. In: **Metais – Gerenciamento da Toxicidade**. 1ª Ed. São Paulo: Atheneu, 2003.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R.. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Sci. Total Environ.**, v.116, p.31–52, 1992.

RUBIO, J.; RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W. **A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions**. *Spill Science and Technology Bulletin*, Great Britain, v. 8, n.5 - 6, pp. 483 – 489, 2003.

RUTHVEN, D. M., **Adsorption – Theory & Practice**, Fortaleza, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York, John Wiley e Sons, 1984.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M.. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and purification technology**, v. 45, p. 25-31, 2005.

SILVA, V. L. M. M.; SOUZA, R. S.; AGUIAR, C. T.; BEZERRA, N. S. **Estudo da Adsorção de Corantes, Metais Pesados e Óleos de Efluentes Líquidos em Biomassa Adsorvente**. II Congresso de Pós-Graduação e Pesquisa – UEPB, Campina Grande, Paraíba, 2010.

SOUZA, A. A. U.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. **Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y**. IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção (IV EBA), Rio de Janeiro, RJ, pp. 1 - 8, 2003.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; ROSA, M. F. ; MOREIRA, S. A.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, No prelo.

SOUZA, Rochélia Silva. Avaliação do reuso do bagaço da cana-de-açúcar em tratamento de efluentes contaminados por gasolina através da adsorção em leito fixo [manuscrito]. / Rochélia Silva Souza. □ 2011.

VAZ, A. J. e LIMA, I. V. (2003). Imunotoxicologia dos Metais. In: *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. 1a ed. São Paulo: Atheneu, 2003.

VIANA, F. G.; BERGAMINI, C. P.; MAIA, F. **Geração de Energia Elétrica a Partir de Biomassas – Uma Opção para o Aproveitamento de Dejetos Suínos**. <http://www.comciencia.br/reportagens/2004>, acessado em 20/05/2011.

YAMAURA, M.; COSTA, C. H.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F., 2008. **Avaliação de um Resíduo Agroindustrial como Biossorvente para Remoção de Íons Ni²⁺**, In: Safety Health and Environmental World Congress - SHEWC2008, Rio de Janeiro - RJ.

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R. C.; ROBERTS, S. M. **Principles of toxicology: environmental and industrial application**, 2th, editora John Wiley & Sons, New York, 2000.