

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

POLENA DO NASCIMENTO PEIXOTO

**POTENCIALIDADE DE REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR
BIOSSORÇÃO USANDO RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA**

São Cristóvão (SE)
(2015)

POLENA DO NASCIMENTO PEIXOTO

**POTENCIALIDADE DE REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR
BIOSSORÇÃO USANDO RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química,
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos

Coorientador: Prof. Dr. Rennio Felix Sena

São Cristóvão (SE)

(2015)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

P379p Peixoto, Polena do Nascimento
Potencialidade de remoção de Cr(VI) de soluções aquosas
por biossorção usando resíduos da agroindústria / Polena do
Nascimento Peixoto ; orientador Edilson de Jesus Santos. –
São Cristóvão, 2015.
77 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –
Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Biossorventes. 2. Agroindústria - resíduos. 4.
Separação (tecnologia). I. Santos, Edilson de Jesus, orient.
II. Título.

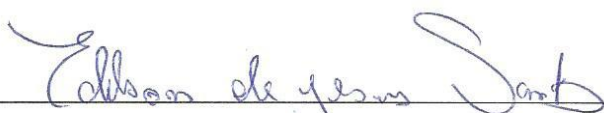
CDU 602.44

POLENA DO NASCIMENTO PEIXOTO

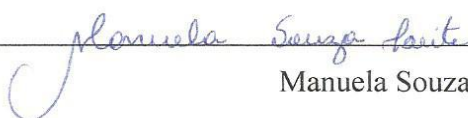
POTENCIALIDADE DE REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR
BIOSSORÇÃO USANDO RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Dissertação de mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 27 de fevereiro de 2015.

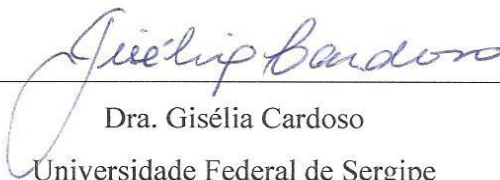
BANCA EXAMINADORA



Dr. Edilson de Jesus Santos – Orientador
Universidade Federal de Sergipe



Manuela Souza Leite
Universidade Tiradentes



Dra. Gisélia Cardoso
Universidade Federal de Sergipe

Aos meus pais e irmãs, pelo apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus avós, tios, namorado e cunhados pelo apoio em todas as ocasiões.

AGRADECIMENTOS

À minha família que é o maior bem que um ser humano pode ter na vida. O mundo pode cair e todos, todos podem desistir de você, menos eles, aconteça o que acontecer. Devo tudo a vocês. Toda a minha gratidão a vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos, pela orientação e ajuda necessária na realização deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Rennio Felix Sena por ter me recebido na UFPB e por toda ajuda necessária no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao namorado, Miguel Oliveira, sou imensamente grata por todo o incentivo e apoio prestado ao longo do tempo de realização desta pesquisa, por aturar minhas alterações de humor e por acreditar em mim. Agradeço, do mesmo modo, à sua família, especialmente à Gicelma, Lizi e Isabela, pela força e carinho que sempre me deram.

Aos amigos do Laboratório de Química Industrial (LQI/UFS), em especial Victor e Danilo, agradeço toda amizade e ajuda inicial.

Aos amigos do Laboratório de Carvão Ativado (LCA/UFPB) que tiveram uma participação especial no desenvolvimento deste trabalho, em especial Alexandre Bezerra, Simone, Jéssica e Juliana.

À Livia, por estar sempre pronta a me ajudar em Aracaju, por me divertir nos momentos mais preocupante, por diminuir o cansaço e por dividirmos a angústia. Aos demais amigos do PEQ/UFS, em especial Regina, Clécio, Denes, Douglas, Marcos, Leo, Raimundo, Paty e Nina, pelo apoio e a amizade.

Ao amigo Leonardo pela realização das análises de FRX. Aos demais amigos da UFPB em especial à Rebeca, Diego, Yebá, Maria José e Vanessa, pelo apoio e amizade.

À Priscila pelo apoio nos momentos difíceis e pela amizade.

Por fim, agradeço à CAPES, pela bolsa de Mestrado, fundamental ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foi investigada a remoção de Cr(VI) usando resíduos agroindustriais via processo de bioissorção. Na obtenção dos bioissorventes, foram utilizados o bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum L.*), a casca de macaxeira (*Manihot esculenta*) e o mesocarpo do coco seco (*Cocos nucifera L.*). A eficiência, de todos esses bioissorventes, foi comparada nas condições: *in natura* e com tratamento térmico, sendo posteriormente triturados e classificados por granulometria. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. Os experimentos foram realizados a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 2, a massa do bioissorvente 0,1g e variando a concentração do Cr(VI) entre 1 a 8 mg L^{-1} . Foram estudados os parâmetros do efeito do pH da solução inicial de Cr(VI), massa do bioissorvente, concentração inicial de Cr(VI) e tempo de equilíbrio. No estudo cinético, o tempo de equilíbrio foi de 25 minutos para o mesocarpo do coco seco e bagaço de cana de açúcar *in natura* e para os demais bioissorvente foi após 100 minutos. O modelo de pseudo primeira ordem foi o que melhor representou a casca de macaxeira *in natura* e os demais bioissorventes foram melhor representados pelo modelo de pseudo segunda ordem. Nos dados de equilíbrio, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais dos bioissorventes do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico e da casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico. O modelo de Freundlich foi mais adequado para descrever o processo de bioissorção do Cr(VI) pelo bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pelo mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico. A capacidade máxima ($Q_{\text{máx}}$) de bioissorção para o bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico foi de $0,1229 \text{ mmol g}^{-1}$ e para a casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico foi de 0,1407 e $0,1315 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Assim, pelos resultados obtidos pode-se afirmar que os bioissorventes estudados possuem grande potencial para o tratamento de efluentes contendo Cr(VI). Os bioissorventes foram caracterizados através da determinação dos teores de matéria orgânica e cinzas. Determinou-se também o pH dos bioissorventes no ponto de carga zero e foram realizadas as análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na FRX evidenciou a ausência de cromo na composição dos bioissorventes antes da bioissorção e o aparecimento de cromo depois da bioissorção, o que comprova o fenômeno da bioissorção nas superfícies dos bioissorventes em estudo.

Palavras-chave: resíduos agroindustriais; remoção de Cr(VI); bioissorvente; estudo de equilíbrio; estudo cinético

ABSTRACT

In this study, Cr(VI) removal from agricultural residues via biosorption was investigated. In order to obtain biosorbents, sugarcane bagasse (*Saccharum L.*), cassava peel (*Manihot esculenta*) and dried coconut mesocarp (*Cocos nucifera L.*) were used. Biosorbent efficiencies were compared *in natura* and in heat treatment conditions. Subsequently, biosorbents were crushed and sorted by grain size. Cr(VI) determination was made by UV-visible spectrophotometer through complexation with 1,5-diphenylcarbazide, and absorbance was measured at 540 nm wavelength. Experiments were performed at 25 ± 1 °C, pH 2, with biosorbent mass of 0.1g and Cr(VI) concentration ranging from 1 to 8 mg L⁻¹. The effect of pH in the initial Cr(VI) solution, biosorbent mass, Cr(VI) initial concentration and equilibrium time were assessed. In the kinetic study, *in natura* dried coconut mesocarp and sugarcane bagasse had equilibrium time of 25 minutes, while other biosorbents had equilibrium time of over 100 minutes. The pseudo first-order model was the one that better represented *in natura* cassava peel, and the other biosorbents were better represented by the pseudo second-order model. In the equilibrium data, the Langmuir model was the best fit for *in natura* and heat-treated cassava peel experimental data. Freundlich model was more suitable to describe dried coconut mesocarp and sugarcane bagasse Cr(VI) biosorption, both *in natura* and in heat-treated conditions. Maximum biosorption capacity ($Q_{\max}$) for sugarcane bagasse in heat treatment was of 0.1229 mmol g⁻¹, while cassava peel $Q_{\max}$ was of 0.1407 and 0.1315 mmol g⁻¹ *in natura* and heat-treated, respectively. Thus, through the results, the studied biosorbents proved to have great potential for the treatment of wastewater containing Cr(VI). Biosorbents were characterized by organic matter and ash levels determination. The pH was also determined in the point of zero charge, and infrared region absorption (FTIR), X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM) were analyzed. XRF revealed chromium absence in the biosorbents composition before biosorption, and chromium appearance after biosorption, which confirmed the of biosorption occurrence on the surface of the biosorbents under study.

Keywords: agro-industrial waste; Cr (VI) removal; biosorbent; equilibrium study; kinetic study.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Origem de alguns metais pesados e respectivos efeitos na saúde.	20
Tabela 2 - Comparação entre adsorção física e química	25
Tabela 3 - Exemplos de aplicações de adsorventes comerciais.....	26
Tabela 4 - Relação entre o valor de R_L e possibilidade de adsorção	29
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas.	35
Tabela 6 - Análises de matéria orgânica e cinzas dos biossorventes <i>in natura</i>	44
Tabela 7 - pH do ponto de carga zero (PCZ).....	46
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem para remoção de Cr(VI). Para os biossorventes – <i>in natura</i> : (a) bagaço de cana-de-açúcar, (b) casca de macaxeira, (c) mesocarpo do coco seco, - com tratamento térmico: (d) bagaço de cana-de-açúcar, (e) casca de macaxeira e (f) mesocarpo do coco seco.....	55
Tabela 9 - Parâmetros relacionados com os modelos de Langmuir e de Freundlich para remoção de Cr(VI). Para os biossorventes – <i>in natura</i> : (a) bagaço de cana-de-açúcar, (b) casca de macaxeira, (c) mesocarpo do coco seco, - com tratamento térmico: (d) bagaço de cana-de-açúcar, (e) casca de macaxeira e (f) mesocarpo do coco seco.....	58
Tabela 10 - Capacidade de biossorção de Cr(VI) para biossorventes publicados na literatura.	60
Tabela 11 - Composição química do bagaço da cana-de-açúcar avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).	66
Tabela 12 - Composição química da casca de macaxeira avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).	66
Tabela 13 - Composição química do mesocarpo do coco seco avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama para especiação do Cr(VI).....	22
Figura 2- Isotermas de adsorção.....	27
Figura 3 - Composição estrutural da biomassa, ERNESTO, 2009.....	34
Figura 4 - Determinação pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para o bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	45
Figura 5 - Determinação pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para o bioissorvente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	45
Figura 6 - Determinação pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	46
Figura 7 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de bioissorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm. Para o bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	47
Figura 8 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de bioissorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm. Para o bioissorvente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	47
Figura 9 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de bioissorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm. Para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	47
Figura 10 - Efeito da massa dos bioissorventes na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato 24h. Para o bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	49
Figura 11 - Efeito da massa dos bioissorventes na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato 24h. Para o bioissorvente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	49
Figura 12 - Efeito da massa dos bioissorventes na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato 24h. Para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	49

Figura 13 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	51
Figura 14 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	51
Figura 15 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	52
Figura 16 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	52
Figura 17 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	53
Figura 18 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	53
Figura 19 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	53
Figura 20 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	54
Figura 21 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L ⁻¹ ; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	54
Figura 22 - Representação do modelo de Langmuir. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm;	

pH 2. Para o bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	56
Figura 23 - Representação do modelo de Langmuir. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	56
Figura 24 - Representação do modelo de Langmuir. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	56
Figura 25 - Representação do modelo de Freundlich. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	57
Figura 26 - Representação do modelo de Freundlich. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente da casca de macaxeira (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.	57
Figura 27 - Representação do modelo de Freundlich. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco (a) <i>in natura</i> e (b) com tratamento térmico.....	57
Figura 28 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (a) antes da bioissorção e (b) após a bioissorção.	61
Figura 29 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico (a) antes da bioissorção e (b) após a bioissorção.	62
Figura 30 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da casca de macaxeira <i>in natura</i> (a) antes da bioissorção e (b) após a bioissorção.	63
Figura 31 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da casca de macaxeira com tratamento térmico (a) antes da bioissorção e (b) após a bioissorção.....	63
Figura 32 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do mesocarpo do coco seco <i>in natura</i> (a) antes da bioissorção e (b) após a bioissorção.	64
Figura 33 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do mesocarpo do coco seco com tratamento térmico (a) antes da bioissorção e (b) após a bioissorção.....	65
Figura 34 - Micrografia do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (a) antes da bioissorção do Cr(VI) e (b) após bioissorção do Cr(VI) e do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico (c) antes da bioissorção do Cr(VI) e (d) após bioissorção do Cr(VI).	68

Figura 35 - Micrografia da casca de macaxeira *in natura* (a) antes bissorção do Cr(VI) e (b) após bissorção do Cr(VI), e da casca de macaxeira com tratamento térmico (c) antes bissorção do Cr(VI) e (d) após bissorção do Cr(VI)..... 69

Figura 36 - Micrografia do mesocarpo do coco seco *in natura* (a) antes bissorção do Cr(VI) e (b) após bissorção do Cr(VI), e do mesocarpo do coco seco com tratamento térmico (c) antes bissorção do Cr(VI) e (d) após bissorção do Cr(VI). 70

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
C_e	Concentração do soluto no equilíbrio
C_o	Concentração do soluto na solução inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
k_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de pseudo segunda-ordem
k_L	Constante de intensidade de adsorção do modelo de Langmuir
k_F	Constante de intensidade de adsorção do modelo de Freundlich
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Eficiência do processo de adsorção
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero
Q	Quantidade de material adsorvido
Q_e	Quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio
Q_{max}	Quantidade máxima de adsorção
Q_t	Quantidades adsorvidas no tempo de equilíbrio e em um dado instante t
R_L	Fator de separação
t	Tempo
V	Volume da solução
W	Massa do adsorvente
%MO	Porcentagem de Matéria Orgânica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 METAIS PESADOS	20
2.2 ASPECTOS DO CROMO	21
2.2.1 Toxicidade e essencialidade do cromo	22
2.3 TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE Cr(VI)	23
2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO	24
2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	26
2.5.1 Isotermas de Langmuir	28
2.5.2 Isoterma de Freundlich	29
2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
2.6.1 Modelo de pseudo primeira-ordem	31
2.6.2 Modelo pseudo segunda-ordem	31
2.7 BIOSSORÇÃO	32
2.7.1 Biomateriais oriundos de resíduos agroindustriais	32
3. METODOLOGIA	39
3.1 OBTENÇÃO DOS BIOSSORVENTES	39
3.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS BIOSSORVENTES	39
3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS BIOMATERIAIS APÓS TRITURAÇÃO	39
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	40
3.4.1 Cinzas	40
3.4.2 Matéria Orgânica	40
3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	41
3.4.4 Fluorescência de raios-X	41
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.4.6 Determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ)	41
3.5 ANÁLISE DE REMOÇÃO DO Cr(VI)	42
3.5.1 Preparação da solução do Cr(VI)	42
3.5.2 Experimentos de bioadsorção do Cr(VI)	42
3.5.3 Efeito do pH da solução	43

3.5.4 Efeito da massa do biossorvente	43
3.5.5 Efeito da concentração inicial de Cr(VI).....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

O cromo é raramente encontrado nas águas naturais, estando presente, geralmente, como contaminante das águas expostas ao lançamento de efluentes industriais. Estes efluentes são provenientes, predominantemente, de indústrias de extração de minério, fábricas de cerveja e destilarias, biocidas e preservativos, produção de arames, produção de lâmpadas elétricas, indústria de plástico, companhias de eletricidade, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria (PINA, 2011).

O cromo desperta interesse entre os metais pesados pelo seu efeito nocivo ao meio ambiente e pela complexidade de suas espécies quando em solução (LIMA, 2011). O estado de oxidação do cromo varia de -2 a +6 e depende de fatores como pH, potencial redox e fatores cinéticos. Os estados de oxidação do cromo mais comuns na natureza são o estado trivalente (III) e hexavalente (VI). Na forma trivalente, o cromo é considerado como não tóxico, sendo essencial para o metabolismo humano, uma vez que é responsável pela degradação de açúcares, gorduras e proteínas. Na forma hexavalente, o cromo é considerado como agente tóxico e cancerígeno, sendo facilmente reduzido a Cr(III) por agentes redutores ou compostos orgânicos (PINA, 2011).

Devido a uma política ambiental cada vez mais rigorosa, na qual se tem buscado fixar padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais.

Atualmente, os tratamentos alternativos de efluentes que apresentam bons rendimentos na remoção do Cr(VI) são, em sua maioria, complexos e caros. A adsorção é, normalmente, a técnica aplicada industrialmente, utilizando carvão ativado como adsorvente. Entretanto, uma limitação desta técnica é o custo associado ao adsorvente, principalmente devido às elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700°C (OLIVEIRA *et al.*, 2008) e, além disso, a regeneração pode ser complexa. Isto faz com que, muitas vezes, o efluente receba um tratamento inferior, aplicado pela indústria, sem atender os limites especificados na legislação.

A utilização de biossorventes alternativos no processo de biossorção, principalmente os considerados de baixo custo, pode melhorar, e muito, a relação custo benefício deste processo. Além do carvão ativado, na literatura outros materiais vêm sendo utilizados na

bioissorção de íons de cromo, como folhas de araucária (SHUKLA *et al.*, 2012), torta de *Moringa oleifera* Lam. (GONÇALVES *et al.*, 2013), casca de arroz (AGRAFIOTI *et al.*, 2014), casca de camarão (ARULKUMAR *et al.*, 2012), palha de milho (CHEN *et al.*, 2012), zeólitas (SALGADO-GÓMEZ *et al.*, 2014), caulim (SILVA *et al.*, 2006), alginato extraído da *Sargassum filipendula* (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014). Sendo assim, os valores limites estipulados na legislação ambiental podem ser atingidos com menor custo operacional. De acordo com a resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o limite máximo de Cr(III) presente no efluente final para lançamento em corpos receptores é de 1 mg L⁻¹ e 0,5 mg L⁻¹ para Cr(VI) (LIMA, 2011).

O estudo da potencialidade do uso de resíduos de agroindustriais na remoção de metais pesados justifica-se pela presença de diversas indústrias na região do estado de Sergipe. Os principais produtos resultantes do processo de industrialização nas agroindústrias do semiárido sergipano são: álcool anidro e hidratado; a cachaça e o vinagre, provenientes da cana-de-açúcar; o arroz beneficiado e o pó de arroz; doces diversos oriundos do beneficiamento de frutas como goiaba e banana; doces e polpas derivados do coco; café torrado e solúvel; fumo beneficiado; farinha, bolos e doces derivados da mandioca; cortes de carnes, embutidos, sebo, farinha animal e couro do abate de bovinos, ovinos e suínos; iogurte, leite em pó, queijos, requeijão, manteiga, creme de leite, leite pasteurizado, bebida láctea por meio do beneficiamento do leite, além do mel e derivados (cera e pólen) e da castanha de caju beneficiada (MORATO *et al.*, 2010).

Ainda de acordo com Morato *et al.* (2010), observou-se que 59% das agroindústrias sergipanas geram resíduos sólidos e que, para cada tipo de agroindústria, há um tipo diferente de resíduo, como, por exemplo, no beneficiamento do coco os principais tipos de resíduos são o bagaço, a casca e, em alguns casos, a polpa.

Neste contexto são objetivos do trabalho estudar a cinética e o equilíbrio de bioissorção usando os bioissorventes do bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum L.*), da casca de macaxeira (*Manihot esculenta*) e do mesocarpo do coco seco (*Cocos nucifera L.*). Essa ação se justifica pela alta geração desses resíduos, advindos da agroindústria, no estado de Sergipe. Os resíduos obtidos foram estudados *in natura* e com tratamento térmico buscando avaliar sua eficiência na remoção do Cr(VI). Foram realizadas as análises de fluorescência de raios-X, FTIR (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrofotometria UV-VIS por complexação com difenilcarbazida para constatar a eficiência dos bioissorventes no processo de bioissorção. As seguintes condições

iniciais (variáveis de controle) investigadas no trabalho foram: pH da solução de Cr(VI), massa do adsorvente, concentração inicial de Cr(VI) e tempo de equilíbrio.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 METAIS PESADOS

Os metais pesados podem ser encontrados em seu estado elementar, o que indica que não sofreram modificações, ou em seu estado complexo, sendo estes, espécies químicas não degradáveis. Por isso, uma vez colocados no meio ambiente podem distribuir-se no ar, água, ou solo e, às vezes, mudar seu estado de oxidação, ou incorporar-se aos seres vivos (PINO, 2005).

Quando a concentração destes metais pesados, Tabela 1, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos, em geral, e à saúde humana (HAYASHI, 2001). A Tabela 1 mostra-se, de forma resumida, algumas das principais fontes de contaminação com metais pesados e os respectivos efeitos na saúde.

Tabela 1 - Origem de alguns metais pesados e respectivos efeitos na saúde.

Metais	Origem	Efeitos
Cobre	revestimento metálico, indústrias de tinturaria e extração de minério	vômito, fraqueza muscular
Cádmio	soldas, tabaco, baterias e pilhas, galvanização	agente cancerígeno e teratogênico
Chumbo	revestimento metálico, produção de baterias e munições, soldas, indústrias de tinturaria	saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral); agente teratogênico
Cromo	revestimento metálico, galvanização, indústrias de tinturaria, indústrias de corantes	Agente tóxico, cancerígeno, asma
Mercúrio	extração de minério, produção de lâmpadas fluorescentes	agente tóxico (afeta o sistema nervoso central)
Níquel	baterias, fundição, galvanização, refinarias	agente cancerígeno (pulmão e seios paranasais)

Fonte: PINA, 2011.

A prevenção da contaminação por metais pesados é fundamental, porque o tratamento dos recursos naturais (ar, solo e água) contaminados é oneroso. Quando os metais são introduzidos e poluem o meio ambiente, podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, não se degradam como moléculas à base de carbono (orgânico) (CAMPOS *et al.*, 2009).

O metal cromo desperta bastante interesse, entre os metais pesados, pelo seu efeito nocivo ao meio ambiente e pela complexidade de suas espécies quando em solução.

2.2 ASPECTOS DO CROMO

O cromo é um metal que foi descoberto em 1797 pelo francês Louis Vauquelin. Foi nomeado cromo (do grego chroma, "cor") por causa das muitas cores diferentes encontradas em seus compostos. O cromo é um dos elementos mais abundantes da Terra (cerca de 122 ppm) e o sexto metal de transição. O principal minério de cromo mais abundante é férrico cromita, FeCr_2O_4 (MOHAN *et al.*, 2006).

O estado de oxidação do cromo varia de -2 a +6, e depende de fatores como pH, potencial redox e fatores cinéticos. Os estados de oxidação do cromo mais comuns na natureza são o estado trivalente, Cr(III), e hexavalente, Cr(VI), sendo este último o mais tóxico. De acordo com a resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) o limite máximo de Cr(III) presente no efluente final para lançamento em corpos receptores é de 1 mg.L^{-1} e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cr(VI) (LIMA, 2011).

O Cr(VI) existe primeiramente como sais de ácido crômico (H_2CrO_4), íons hidrogênio-cromato (HCrO_4^-) e cromato (CrO_4^{2-}), dependendo do pH. O íon dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é um dímero do HCrO_4^- menos uma molécula de água, e se forma quando a concentração do cromo excede, aproximadamente, 1 g L^{-1} (MOHAN *et al.*, 2006). Na Figura 1 pode-se verificar que, para pH inferiores a 1, a espécie predominante é o H_2CrO_4 , para valores de pH entre 1 e 6,5 predominam o hidrogênio cromato (HCrO_4^-) e o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Para valores de pH superiores a 6,5 apenas se encontra o cromato, CrO_4^{2-} (OLIVEIRA, 2008).

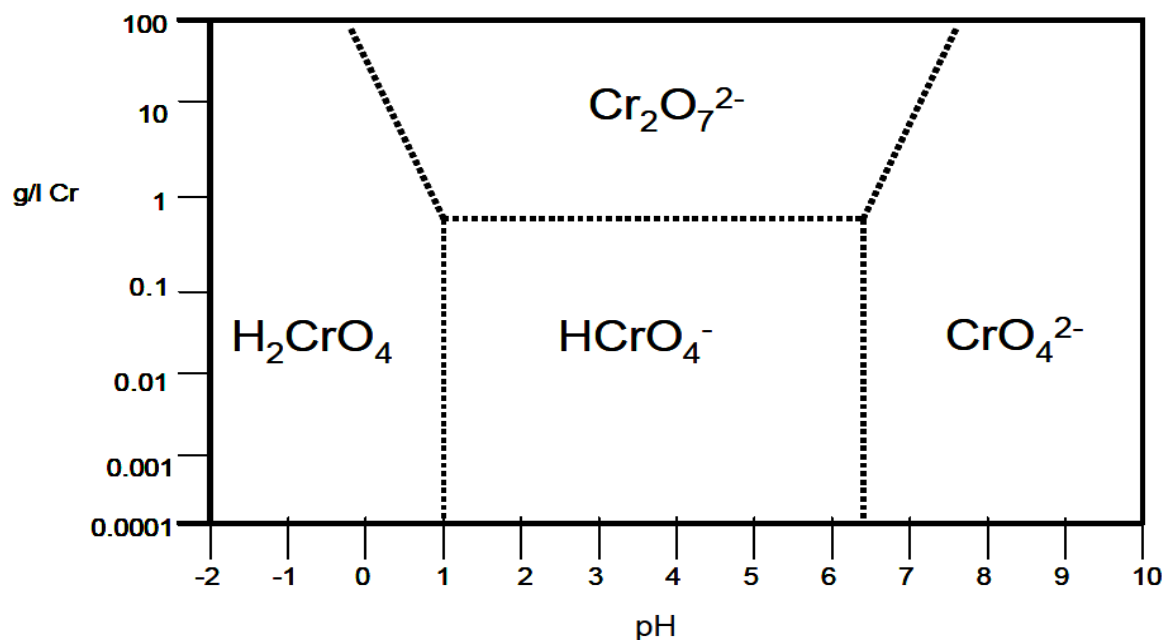


Figura 1 - Diagrama para especiação do Cr(VI)
 Fonte: OLIVEIRA, 2008.

2.2.1 Toxicidade e essencialidade do cromo

O Cr(III) é essencial para a vida humana. Sendo um elemento de traço essencial no metabolismo do mamífero. Assim com a insulina, ele é responsável pela redução dos níveis de glicose no sangue, e é usado para controlar certos casos de diabetes (OLIVEIRA, 2008).

Porém, o Cr(III) pode converter-se em Cr(VI), que é altamente tóxico. O grau de toxicidade depende de alguns fatores, como: temperatura, pH, tempo de exposição, dureza e oxigênio dissolvido (MUNIZ *et al.*, 2006).

O Cr(VI) é um dos elementos potencialmente tóxicos comumente presente nos efluentes industriais, além do mais, é carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (MATOS *et al.*, 2008). As maiores fontes de Cr(VI) são antropogênicas, oriundas, principalmente, de indústrias têxteis, de refinarias de petróleo e de galvanizações. O Cr(VI) é transferido ao ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água e os principais efeitos associados à exposição de seus compostos são: respiratório, gastrointestinal, imunológicos, hematológicos, reprodutivo e de desenvolvimento.

Os compostos com Cr(VI) são muito mais tóxicos que com Cr(III) devido a sua alta solubilidade e mobilidade em água. Por outro lado, o Cr(III) é insolúvel em água e desta forma imóvel nas condições ambientais. As formas mais solúveis, móveis e tóxicas do Cr(VI)

no solo são cromato e dicromato. A forma hexavalente é rapidamente reduzida a Cr(III) sob condições aeróbicas.

Sendo assim, é essencial que as indústrias tratem seus efluentes para reduzir a concentração deste metal em água para níveis aceitáveis antes de seu transporte e circulação para o ambiente natural.

2.3 TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE Cr(VI)

O tratamento de efluentes é importante para evitar contaminação por metais tóxicos através da aplicação dos métodos convencionais entre os quais estão:

a) Precipitação: É o processo de remoção de metais mais utilizado. As espécies em solução são precipitadas através de uma mudança no pH maior do que 8, utilizando geralmente algum produto químico. O processo visa a incrementar o tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lamas residuais (PINO, 2005).

b) Troca iônica: Trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. O efluente inicialmente passa através de um trocador catiônico, onde íons positivamente carregados são substituídos por íons hidrogênio. A partir daí, o efluente passa então por um trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por íons hidróxidos. Dessa forma, os sólidos dissolvidos são substituídos por íons hidrogênio e íons hidróxido, que reagem para formar moléculas de água. Geralmente são colunas de leito fixo compactado, de fluxo descendente. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra pelo topo da coluna, sob pressão, passa através das resinas trocadoras em sentido descendente, e é removido pela sua parte inferior. Quando a capacidade máxima de retenção das resinas é atingida, a coluna é então lavada para remover os sólidos residuais e então regenerada. As resinas trocadoras catiônicas são regeneradas com ácidos fortes, como ácidos sulfúricos e hidrocloreos. Hidróxido de sódio é muito utilizado para regenerar resinas trocadoras aniônicas (HAYASHI, 2001).

c) Eletrocoagulação: Ocorre quando o ânodo de sacrifício sofre oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre redução, ocorrendo a formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxilas, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização

dos contaminantes ou partículas suspensas. Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade dos mesmos (MELLA, 2013).

Além desses métodos, um dos mais utilizados na redução de metais pesados é o processo de adsorção, que se destaca pela sua simplicidade, alta eficiência, fácil operação e baixo custo, podendo extrair metais presentes em concentrações muito baixas e não gerar subprodutos tóxicos.

2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é a transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) 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. 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 (MELLO *et al.*, 2011).

A adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (VIVAS, 2007). Na Tabela 2 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física.

Tabela 2 - Comparação entre adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção química
Forças de Van der Waals;	Ligações químicas;
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol;	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol;
A espécie adsorvida conserva sua natureza;	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente;
A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente;	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato como do adsorvente;
Especificidade baixa;	Especificidade elevada;
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato;	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas;
Energia de ativação baixa;	Adsorção no máximo em Monocamadas;
Adsorção possível em multicamadas;	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: PINO, 2005.

O processo de adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície. Para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, esse deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros, bem como da natureza da superfície sólida (BIAZON, 2008). Na Tabela 3 são apresentadas algumas aplicações de adsorventes comerciais.

Tabela 3 - Exemplos de aplicações de adsorventes comerciais

Tipo de Adsorventes	Principais Aplicações
Sílica-gel	Secagem de gás, refrigerantes, solventes orgânicos e óleos de transformador; dessecante de embalagens; controle do ponto de orvalho de gás natural;
Alumina ativada	Secagem de gás, solventes orgânicos e óleos de transformador; remoção de HCl do hidrogênio; remoção de compostos de boro-fluoreto e de fluoreto nos processos de alquilação;
Carbono	Remoção do nitrogênio do ar, hidrogênio dos processos de hidrogenação; recuperação de vapores; remoção de odores de gases; remoção de SOx e NOx;
Zeólitas	Remoção de água de azeótropos; recuperação de dióxido de carbono; separação do oxigênio e argônio; separação de xileno e etil-benzeno;
Polímeros e resinas	Purificação de água, incluindo remoção de fenóis e cloro-fenóis, cetonas, etc; separação de aromáticos de alifáticos; remoção de cor de xaropes; recuperação de proteínas e enzimas;
Argilas	Tratamento de óleos comestíveis; remoção de pigmentos orgânicos; Refino de óleos minerais;
Hidroxiapatita	Produção de fertilizantes; revestimento de implantes metálicos; substituto ósseo e dentário em implantes.

Fonte: BANDEIRA, 2007.

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. A avaliação do equilíbrio de adsorção é fundamental para o entendimento dos processos, pois os dados de equilíbrio de adsorção de componentes puros e das misturas reais são importantes para a determinação de quanto destes componentes pode ficar retido no material adsorvente. Da informação obtida a partir da isoterma de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados (LUNA, 2007).

Algumas formas de isotermas mais comuns estão apresentadas na Figura 2, relacionando C_e (concentração de equilíbrio em solução) e q (quantidade de material adsorvido). A forma de isoterma que é favorável à adsorção é a côncava em relação à

abscissa, pois possuem como característica adsorver altas quantidades de adsorbato até mesmo em baixas concentrações de soluto. (PASSOS, 2007).

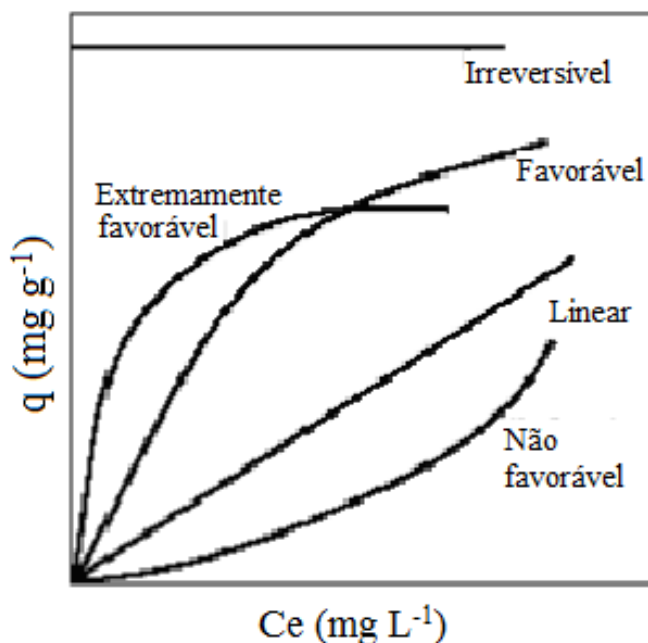


Figura 2- Isotermas de adsorção.
Fonte: PASSOS, 2007.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. A isoterma convexa, ou não favorável, apresenta uma baixa taxa de remoção de adsorbato mesmo quando em grandes concentrações no fluido. A outra forma conhecida de isoterma é a irreversível onde a quantidade de adsorbato adsorvida é independente da concentração de adsorbato no meio fluido em baixas concentrações de soluto (LIMA, 2011).

O comportamento gráfico das isotermas apresenta-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, através dos parâmetros dos modelos matemáticos que se ajustam ao tipo de isotermas de adsorção, obtidos a partir dos dados experimentais. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (FERREIRA *et al.*, 2007). Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção, dentre estes, os dois abordados, neste trabalho, são os de Langmuir e Freundlich.

A eficiência de adsorção de um determinado material em adsorver determinada quantidade de metal do soluto é calculada através de um balanço de massa do sistema de

adsorção no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução (SILVA, 2010), representada pela Equação (1):

$$Q = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (1)$$

sendo, Q a capacidade de adsorção (mmol g^{-1}), C_o e C_e as concentrações (mmol L^{-1}) do soluto na solução inicial e em equilíbrio, V o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g).

2.5.1 Isotermas de Langmuir

Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície homogênea, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese do movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que as moléculas são adsorvidas, a distribuição se dá de maneira uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície, este modelo foi proposto em 1918 (DO, 1998). A forma linear de isoterma de Langmuir é representada pela Equação (2):

$$Q_e = \frac{k_L C_{eq} Q_{max}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (2)$$

sendo Q_e a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mmol g^{-1}), Q_{max} a quantidade máxima de adsorção para formação de uma monocamada (mmol g^{-1}), k_L a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L g^{-1}) e C_{eq} a concentração do adsorbato na solução em equilíbrio (mmol L^{-1}).

Os parâmetros de adsorção, Q_{max} e k_L , podem ser determinados por regressão linear. A Equação (3) representa a isoterma linearizada. Um gráfico poderá ser obtido e a partir do coeficiente angular e linear será possível determinar a quantidade máxima (Q_{max}) adsorvida e a constante de equilíbrio (k_L) (COELHO, 2006). A constante de Langmuir é um indicativo da capacidade máxima de adsorção e da energia de adsorção.

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_{max}} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad (3)$$

A representação gráfica de C_{eq}/Q_e em função de C_e é uma reta de interseção $1/(k_L Q_{max})$ e inclinação $1/k_L$.

Pode-se prever o comportamento da isoterma em função do processo de adsorção estudado através de um parâmetro de equilíbrio R_L , que indica se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado através da Equação (4).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

A possibilidade de adsorção pode ser determinada pela relação com o valor de R_L , como está demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Relação entre o valor de R_L e possibilidade de adsorção

Fator de separação (R_L)	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: SILVA, 2010.

Como pode ser visualizada, na Figura 2, a parte inicial da isoterma favorável, região linear, indica que nesta região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, devido à existência considerável de sítios ainda livres na superfície do adsorvente. A parte quase horizontal da isoterma corresponde aos valores mais elevados de concentrações, indicando que nesta região a superfície do adsorvente encontra-se completamente saturada com o agente adsorvivo e a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução. A parte central da isoterma corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente (COELHO, 2006).

2.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorbato. Teoricamente, esse

comportamento é aplicado a sistemas heterogêneos (ALBADARIN *et al.*, 2011). Este modelo foi proposto em 1907 e é definido conforme a Equação (5):

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Sendo Q_e a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1}); k_f a constante que indica a capacidade de adsorção do material (L mmol^{-1}); n a eficiência do processo de adsorção, variando com o grau de heterogeneidade; e C_e é concentração de íon na solução em equilíbrio (mmol L^{-1}).

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação, obtém-se a equação em sua forma linear, como mostra a Equação (6):

$$\log(Q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (6)$$

A representação gráfica de $\log Q_e$ em função de $\log C_e$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e a interseção com o eixo $\log Q_e$ igual a $\log k_f$. A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1, e está relacionada à heterogeneidade da superfície, quanto mais próximo de zero mais heterogênea é a superfície. A constante k_f é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção (RIBEIRO, 2011).

2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo dos modelos cinéticos de biossorção propõe avaliar informações sobre o tempo requerido para cada equilíbrio, como também descreve a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente (RIMAR, 2013).

O conhecimento da cinética de adsorção permite observar o mecanismo da reação que controla a adsorção, tais como transferência de massa ou reação química (SILVA, 2010). O estudo cinético de adsorção é realizado através da aplicação dos modelos de pseudo primeira-ordem e o pseudo segunda-ordem.

2.6.1 Modelo de pseudo primeira-ordem

A expressão de Lagergren de pseudo-primeira ordem descrever a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção (VINOD *et al.*, 2010). A equação cinética de pseudo primeira-ordem, desenvolvida por Lagergren, é representada pela Equação (7):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (7)$$

sendo Q_e e Q_t as quantidades adsorvidas (mol g^{-1}) no tempo de equilíbrio e em um dado instante t , respectivamente, e k_1 a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}). Após a integração definida da equação acima, e aplicando as condições iniciais $Q_t = 0$ para $t = 0$ e $Q_t = Q_t$ para $t = t$, obtêm-se uma equação linearizada representada pela Equação (8):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (8)$$

A representação gráfica de $\ln(Q_e - Q_t)$ versus o tempo é uma reta com inclinação $-k_1$ intercessão $\ln(Q_e)$.

2.6.2 Modelo pseudo segunda-ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétron entre o adsorvente e o adsorbato (RIMAR, 2013).

Esse modelo é obtido baseando-se na capacidade de adsorção da fase sólida, representada pela Equação (9).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (9)$$

Após a integração definida da equação (9), e aplicando as condições iniciais $Q_t = 0$, para $t = 0$, e $Q_t = Q_t$, para $t = t$, obtém-se a Equação (10):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

sendo k_2 a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). O gráfico de t/Q_t versus t é uma reta com inclinação $1/Q_e$ e interseção $1/(k_2 Q_e^2)$. Os modelos de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda ordem são aplicáveis quando o coeficiente de correlação apresenta um valor próximo a 1 e o valor de Q_e calculado seja próximo ao Q_e experimental (SILVA, 2010).

2.7 BIOSSORÇÃO

Segundo Hayashi (2001), a bioissorção geralmente envolve um mecanismo de remoção relativamente rápida de espécies metálicas, relacionado à superfície da célula, principalmente, nas células inativas. Há também a possibilidade de recuperar o metal e reutilizar o bioissorvente a cada ciclo, característica essa muito importante no processo de bioissorção.

A bioissorção pode ser influenciada por diferentes fatores experimentais como pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura e a presença de diferentes íons metálicos em solução. O principal mecanismo de fixação do cátion metálico envolve a formação de complexos entre um íon metálico e os grupos funcionais (carboxílicos, amino, amido, sulfato, fosfato) presentes na superfície ou no seio da estrutura porosa do material biológico (LIMA, 2011).

2.7.1 Biomateriais oriundos de resíduos agroindustriais

Os Resíduos agroindustriais são materiais abundantes na natureza, sem importância comercial, que são normalmente descartados no meio ambiente e que podem ser utilizados como matérias primas eficientes na remoção de contaminantes de meio aquoso (RIMAR, 2013).

O Brasil é um dos países que mais produz resíduos agroindustriais, como os resíduos de frutas pelas agroindústrias de polpas, o que tem contribuído para o aumento da produção do lixo orgânico, gerando inúmeros problemas ambientais (SOUSA *et al.*, 2011).

O bagaço da cana-de-açúcar é um subproduto resultante da extração do caldo após esmagamento nas moendas e pode ser considerado como o maior resíduo da agroindústria brasileira (SANTOS *et al.*, 2012).

A casca de macaxeira é um dos resíduos gerados durante o processamento da fabricação da farinha ou fécula da macaxeira. O processamento da macaxeira, no entanto é gerador de resíduos poluentes, principalmente quando não tratados de forma adequada. Dentre estes resíduos, destaca-se a manipueira, que é altamente prejudicial ao meio ambiente quando depositada sem tratamento em leitos de rios ou lençóis freáticos causando sérios impactos ambientais (FELIPE *et al.*, 2009).

O processamento do coco seco gera um resíduo orgânico, bastante volumoso, representado por suas cascas, folhas e cachos do coqueiro, são, geralmente, queimados ou descartados como lixo nas propriedades rurais produtoras de coco. Quando queimados produzem substâncias poluidoras do meio ambiente, quando descartados constituem meio adequado para procriação de animais peçonhentos e insetos vetores de doenças, servindo como agente poluidor do meio ambiente e de risco para a saúde dos trabalhadores rurais (NUNES *et al.*, 2007).

Tais resíduos poderiam ter novas alternativas de utilização, minimizando o descarte e, desta forma, o impacto no meio ambiente. Entretanto, a disposição destes resíduos no meio ambiente, tem contribuído para o aumento da produção do lixo orgânico, trazendo sérios problemas ambientais como contaminação de rios, lagos e solos (RIMAR, 2013)

Segundo Martins *et al.* (2002), calcula-se que, do total de frutas processadas, sejam gerados, na produção de sucos e polpas, entre 30 a 40% de resíduos agroindustriais. Como a quantidade de resíduos pode chegar a muitas toneladas, agregar valor a estes resíduos tem caráter econômico e ambiental. Para tanto, necessita-se da investigação científica e tecnológica, que possibilite sua utilização eficiente, econômica e segura (SCHIEBER *et al.*, 2001).

As frutas processadas podem ser utilizadas quase na sua totalidade, tendo como descarte apenas as sementes (MARTINS *et al.*, 2002). Os principais resíduos gerados no processamento de polpas de frutas, dependendo do tipo da fruta processada, são: casca, caroço ou sementes e bagaço. Estes resíduos possuem em sua composição vitaminas, minerais, fibras e compostos antioxidantes importantes para as funções fisiológicas. No entanto, na maioria das fábricas, são desperdiçados (SOUSA *et al.*, 2011).

Muitos frutos comestíveis são processados, pelas agroindústrias brasileiras, para fabricação de sucos naturais, sucos concentrados, polpas e extratos. Esses frutos possuem

sementes que são, muitas vezes, descartadas no meio ambiente, mas que poderiam ter finalidade mais benéfica minimizando tanto o desperdício de alimentos quanto a produção de resíduos (KOBORI, 2005).

Os resíduos agroindustriais processados podem ser utilizados na alimentação de suínos ou na compostagem para produção de adubos orgânicos. No entanto, se devidamente tratadas, podem servir como substrato para a produção de alimentos alternativos. O pêssego, por exemplo, cujos caroços são descartados – no entanto podem ser utilizados como porta-enxerto, e a película – pode ser usada para a extração de pectina. O abacaxi deixa como resíduos a “coroa” – podendo ser utilizada para sua propagação vegetativa, e as cascas – podem fornecer suco e bromelina. A mistura destas partes podem ainda servir como alimento de boa qualidade para ruminantes (MARTINS *et al.*, 2002,). Os resíduos agroindustriais de sementes de goiaba são utilizados como aditivo alimentar (NASCIMENTO *et al.*, 2010).

De acordo com Montanher (2009), os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina, os quais estão representados na Figura 3.

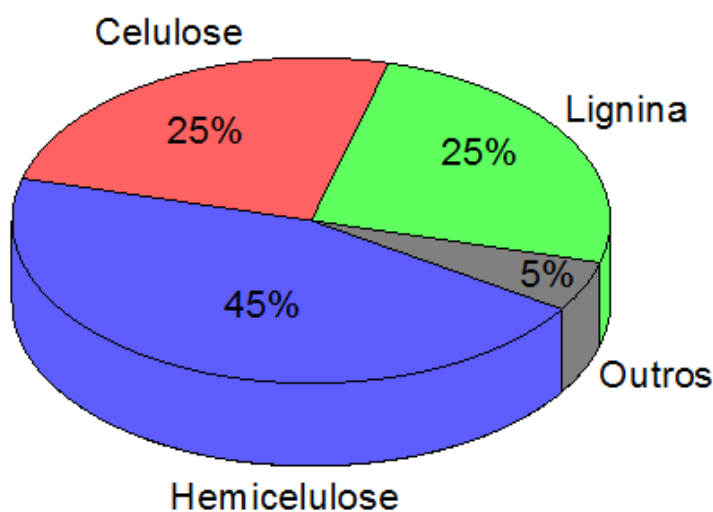


Figura 3 - Composição estrutural da biomassa (ERNESTO, 2009).

A celulose é um polímero de glicose unido por ligações glicosídicas β 1-4, rígida e muito resistente à hidrólise, representando assim um impasse para o uso de biomassas lignocelulósicas em diversas aplicações. A hemicelulose é um polímero de baixa massa molecular composta por pentoses, hexoses, e/ou ácidos urônicos e mais susceptível à hidrólise

quando comparada à celulose, uma vez que apresenta menor grau de polimerização. A lignina é uma substância hidrofóbica, com estrutura tridimensional e amorfa, altamente ramificada e sintetizada a partir de três precursores, o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico. Possui estrutura bem mais complexa que a dos outros dois componentes e pode afetar o processo de sacarificação da biomassa, sendo que sua remoção facilita a hidrólise da celulose (OGATA, 2013).

As macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), carbonila (-C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH), fosfato (-OPO₃H₂) e outros. Esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos para bioissorção.

Considerando as elevadas taxas de produção de resíduos agroindustriais e a importância da remoção de metais pesados em efluentes, este estudo visa à utilização e aproveitamento desses resíduos bem como quantificar sua capacidade de remoção. Sendo assim, os materiais que são desprezados pelas indústrias locais poderão ser reaproveitados para estudo como adsorventes na remoção de Cr(VI). Na Tabela 5 são apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização da biomassa.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas.

Vantagens	Desvantagens
Independente do crescimento, não sujeita a limitações de toxicidade, não precisa de nutrientes na alimentação;	Rápida saturação dos sítios ativos;
Os processos não estão governados por limitações biológicas;	A bioissorção é sensível ao pH;
São rápidas e eficientes na remoção de metais pesados;	O estado de valência do metal não pode ser alterado biologicamente;
Resíduos de processos industriais para serem utilizados como bioissorventes (baixo custo);	As espécies organometálicas não são biodegradáveis.
Os metais podem ser liberados facilmente e logo recuperados.	

Fonte: Adaptado de PINO (2005).

Publicações recentes sobre remoção de metais pesados de efluentes aquosos descrevem diversos biossorvente baratos e abundantemente disponíveis a partir de resíduos agroindustriais.

Ullah *et al.* (2013) realizou experimentos de adsorção utilizando bagaço de cana *in natura* e bagaço de cana imobilizados para a remoção de Cr(III) e Cr(VI) em efluentes sintéticos e em efluente proveniente de curtume. Segundo os autores, a biomassa imobilizada obteve maior capacidade de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) do que a biomassa *in natura*, obtendo uma porcentagem de remoção de 80,6% e 41,5%, respectivamente. A capacidade de adsorção de biomassa de bagaço de cana varia muito com pH inicial, a massa do bioadsorvente, concentração inicial de íons metálicos e tempo de contato. O modelo de Langmuir ajustou-se bem aos dados e o modelo de pseudo segunda-ordem descreveu melhor a cinética de bioadsorção.

Pehlivan e Altun (2008) estudaram o uso de diferentes materiais adsorventes como casca de noz (WNS), casca de avelã (HNS) e amêndoa (AS) para remoção de íon Cr(VI) tóxico de soluções aquosas. Os dados de adsorção seguiram o modelo da isoterma de Langmuir com capacidade adsorptiva do íon Cr(VI) de 8,01, 8,28 e 3,40 mg g⁻¹ para (WNS), (HNS) e (AS), respectivamente. A percentagem de remoção da WNS, HNS e AS foi de 85,32, 88,46 e 55,00%, respectivamente a concentração de 0,5 mg g⁻¹. Segundo os autores esses adsorventes mostraram-se eficientes para remoção de Cr(VI).

Rimar (2013) avaliou as conchas do marisco, *Anomalocardia brasiliiana* como bioadsorvente de ferro em amostras sintéticas e reais de águas subterrâneas. Foram estudados os parâmetros de pH, massa de adsorvente, tempo de contato, temperatura e concentração do padrão. De acordo com os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, para as concentrações estudadas, observou que não há diferença significativa entre os dois modelos estudados. Em relação ao equilíbrio de adsorção verificou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich na sua forma não linear se ajustam aos dados experimentais obtidos para o bioadsorvente, não havendo diferença significativa para um nível de 95% de confiança. A capacidade adsorptiva do bioadsorvente em estudo no tempo de equilíbrio foi 1,054 mg L⁻¹. Os percentuais de remoção foram de 88,00 e 57,32%, com solução padrão e amostras reais, respectivamente, mostrando que o biomaterial pode ser uma alternativa viável nos processos de adsorção de metais.

Bermúdez *et al.* (2012) investigaram a utilização da alga castanha (*Sargassum muticum*) como biossorvente do Cr(VI) a partir de soluções aquosas. Neste estudo, os autores, realizaram uma técnica de planejamento experimental fatorial 3³. Os três fatores considerados

foram temperatura, dosagem adsorvente e concentração inicial do metal em três diferentes níveis. Um modelo empírico foi desenvolvido e validado aplicando análise de variância incorporando efeitos de todos os parâmetros e otimizando, com a metodologia de superfície de resposta. O estudo de otimização indica 84% com a remoção máxima de 20 mg L^{-1} de concentração de metal e uma dosagem de adsorvente 2 g L^{-1} , a 50°C . Nessas condições ideais, cinética e modelos de isotermas foram obtidos. Os estudos cinéticos mostraram que o processo de bioadsorção de Cr(VI) com alga foi satisfatoriamente descrito por um processo de sorção química de pseudo segunda-ordem. O equilíbrio experimental dos dados obtidos foi analisado por meio de modelos de dois parâmetros de isotérmica (Langmuir e Freundlich). A equação mais adequada para descrever os perfis de isotérmica foi o modelo de Langmuir.

Rangabhashiyam *et al.* (2014) avaliaram a viabilidade do bioadsorvente do resíduo de uma espécie de planta de florescência (*Caryota urens*) para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Os estudos de bioadsorção realizados foram: efeito do pH, concentração inicial de Cr(VI), tamanho bioadsorvente, dosagem bioadsorvente, velocidade agitação e temperatura. Verificou-se que a capacidade de bioadsorção depende do pH da solução, a capacidade máxima de bioadsorção para Cr(VI) foi observada em pH 2. Os modelos de isotermas como Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Elovich, Redlich-Peterson, Sips, Koble-Corrigan foram usadas para analisar os dados de equilíbrio. Langmuir e Redlich-Peterson foram os modelos que melhor se ajustaram aos dados de equilíbrio. A capacidade de bioadsorção obtido foi de 100 mg g^{-1} . Os estudos cinéticos realizados foram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, mas o mais elevado grau de coeficiente de determinação foi obtido para o modelo de pseudo-segunda-ordem. Foi realizada estudo da dessorção com soluções de NaOH 0,1M. Investigações realizadas provaram que bioadsorvente é um bom potencial para o tratamento de Cr(VI) no meio aquoso.

Kurniawan *et al.* (2011) estudaram a viabilidade de resíduos da casca de mandioca para remoção do Níquel via processo de adsorção. Experimentos de adsorção foram realizados por adição de massa do adsorvente (0,1-10 g) e pelo aquecimento da solução, desde a temperatura ambiente até à operação desejável de temperatura (30°C , 45°C , 60°C). O desempenho de várias dependências da temperatura formaram os modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Sips e Toth) para representar os dados de equilíbrio de adsorção. O modelo de Sips demonstrou o melhor ajuste com o máximo capacidade de adsorção do íon de Ni(II) de 57 mg g^{-1} ($0,971 \text{ mmol g}^{-1}$), a pH 4,5. Para correlação de dados cinéticos, o modelo pseudo segunda ordem mostrou a melhor representação. O mecanismo de adsorção química e o aspecto termodinâmico também foram discutidos.

FATHY *et al.* (2015) investigaram a utilização da rutina cru e resina de rutina como novos bioissorventes para a remoção do cromo (VI) a partir da solução aquosa por processo de bioissorção. Os estudos de bioissorção foram realizadas sob vários parâmetros, tais como: tempo de contato, concentração inicial do Cr(VI), pH inicial, dose do bioissorvente e temperatura. O pH ótimo para a remoção do Cr(VI) ocorreu em pH igual a 3. Os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich foram encontrados para ajustar os dados de equilíbrio. As capacidades máximas de bioissorção de rutina cru e de resina de rutina foram 26,3 e 41,6 mg g⁻¹, respectivamente. O modelo de pseudo-segunda ordem prevaleceu contra o modelo pseudo-segunda ordem. As características termodinâmicas do processo de bioissorção do Cr(VI) para os bioissorventes foram estimadas em processo espontâneo e endotérmico. Dessorção de Cr (VI) a partir de Cr (VI) bioissorvente foi realizada Dessorção do Cr(VI) a partir de Cr(VI) mais bioissorvente foram realizada para a regeneração de resina de rutina, que apresentaram maior capacidade de bioissorção, usando 0,1 N HNO₃ e água destilada a quatro ciclos consecutivos, obtendo alta eficiência de recuperação. Em geral, o custo relativamente baixo e elevada capacidades de rutina bruto e resina de rutina torná-los bioissorventes potencialmente atrativos para a remoção de Cr(VI) a partir da solução aquosa.

3. METODOLOGIA

3.1 OBTENÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Os bioadsorventes utilizados nesse trabalho foram o bagaço de cana-de-açúcar, a casca de macaxeira e o mesocarpo do coco seco. O bagaço de cana-de-açúcar e a casca de macaxeira foram cedidos pelos vendedores da feira livre do bairro Rosa Elze, em São Cristóvão-SE. O mesocarpo do coco seco foi cedido por comerciantes do bairro Mosqueiro, em Aracaju-SE. As amostras, após a coleta, foram lavadas com água corrente em seguida com água destilada, secos em estufa da Sterilifer modelo SX 1.0, a 100°C por 1 hora, cortadas e trituradas em um picador forrageiro GP-1500 AB, marca Garthen. As amostras foram trituradas no Laboratório de Tecnologias Alternativas, LTA/UFS.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS BIOSSORVENTES

O bagaço de cana-de-açúcar, a casca de macaxeira e o mesocarpo do coco seco sofreram tratamento térmico em mufla da GP Científica, a temperatura de 170°C por 1 hora e 30 minutos. As amostras foram mantidas em frascos e acondicionadas permanentemente em dessecador. O tratamento térmico do biomaterial é uma etapa onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que pode favorecer o processo de biossorção (NIEDERSBERG, 2012).

3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS BIOMATERIAIS APÓS TRITURAÇÃO

A análise granulométrica das amostras foi obtida utilizando o sistema de classificação da ABNT de peneiras, sendo este o método mais empregado por possibilitar escolhas de variadas faixas granulométricas, retendo grupos de diversos diâmetros de partículas. Para a classificação dos resíduos, foi utilizado um conjunto de peneiras (4, 9, 12, 32, 100 e 200 mesh), onde o intervalo entre duas dimensões limites foi retido com o material com partículas de dimensões compreendidas entre os limites. Nesta etapa, foram utilizados 150 g de amostra em pó sob agitador mecânico da marca BERTEL durante 15 minutos.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

3.4.1 Cinzas

Na análise de cinzas do biomaterial, foi utilizado o método sugerido por Petroni (2004). O procedimento consistiu na queima de 1 g das amostras em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos e, em seguida, na mufla a uma temperatura de $800 \pm 25^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas. Em seguida colocou-se em um dessecador por 1 hora. Os resultados foram expressos referentes às médias das determinações em duplicata. O teor de cinzas foi determinado segundo a Equação (11).

$$\% \text{ Cinzas} = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100 \quad (11)$$

sendo A peso do cadinho mais cinzas, B peso do cadinho vazio e C peso da amostra inicial.

3.4.2 Matéria Orgânica

Na análise da matéria orgânica do biomaterial, foi utilizado o método sugerido por Petroni (2004). O procedimento consistiu na queima de 1 g das amostras em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos e, em seguida, na mufla a uma temperatura de $550 \pm 25^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas. Em seguida colocou-se em um dessecador por 1 hora. Os resultados foram expressos referentes às médias das determinações em duplicata. O teor de matéria orgânica foi determinado segundo a Equação (12)

$$\% \text{ MO} = \left[\frac{(A + C) - B}{C} \right] \times 100 \quad (12)$$

sendo %MO a matéria orgânica, A peso do cadinho vazio, B o peso do cadinho final mais amostra e C peso da amostra inicial.

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no bioissorvente. Foi realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras do bioissorvente antes e após a bioissorção. Os espectros infravermelhos dos bioissorventes foram realizados no Laboratório de Combustíveis, LACOM – DQ/UFPB, em um espectrofotômetro BOMEM-MB, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .¹ As amostras foram analisadas na forma de pastilha prensada com KBr.

3.4.4 Fluorescência de raios-X

A composição química dos bioissorventes foi determinada através da fluorescência de raios-X, onde são determinados parâmetros como umidade, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO, CaO, MgO, Na_2O , K_2O . A energia de excitação utilizada foi de 50 e 20 keV. As amostras antes e depois da bioissorção foram colocadas em uma cubeta e cobertas por um filme de polipropileno de cinco micrometros de espessura. O equipamento utilizado foi o Shimadzu modelo EDX-800 no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios-X, UFRN.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho Jeol, CEO-1430 no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da UFPB. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro (espessura média de 11 nm). As condições analíticas utilizadas nas análises foram: resolução nominal 300 e 500x; e voltagem de aceleração do feixe 20 kV. Esta análise se justifica para verificar mudanças na superfície dos bioissorventes antes e após a bioissorção.

3.4.6 Determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ)

O método sugerido por Moura (2011) propôs colocar aproximadamente 0,3g da amostra triturada com 50 mL da solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} em erlenmeyer, devidamente fechado, agitado por 24 horas em um agitador magnético (LOGEN LSA58-2).

Posteriormente mede-se o pH da solução de equilíbrio. O valor do pH_{pcz} é determinado quando a diferença entre pH inicial e final é zero. Foram utilizadas soluções com valores de pH entre 3,0 e 9,0.

3.5 ANÁLISE DE REMOÇÃO DO Cr(VI)

3.5.1 Preparação da solução do Cr(VI)

A solução estoque de Cr(VI) foi obtida a partir do dicromato de potássio (Merk). Nessa etapa, uma quantidade de dicromato de potássio foi aquecida em estufa a 140°C por um período de 1 hora, e em seguida diluída em água destilada para uma solução padrão de 100 mg L⁻¹ de Cr(VI). Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L⁻¹ para determinação da curva de calibração.

3.5.2 Experimentos de biossorção do Cr(VI)

As soluções padrões de Cr(VI) foram preparadas pela diluição apropriada da solução estoque de Cr(VI). Foi utilizado agitador magnético (LOGEN LSA58-2) para a correção do pH. As leituras de pH foram feitas com um pHmetro (mPA 210). O pH da solução foi ajustado ao nível desejado com soluções de 0,1 M NaOH ou 0,1 M HCl. O tempo de contato dos experimentos foi conduzido à temperatura ambiente (25±1°C) em um erlenmeyer coberto com volume da solução de 100 mL. A determinação do Cr(VI) foi feita por espectrofotometria (UV-VIS da SHIMADZU) pelo método de complexação com 1,5-difenilcarbazida em meio ácido, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. As concentrações de Cr(VI) desconhecidas após o início da biossorção foram determinadas usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de Cr(VI) removida foi determinada pela Equação (13). As análises em batelada de remoção de Cr(VI) foram feitas em duplicata em todas as condições estabelecidas neste trabalho.

$$\% \text{ Remoção de Cr(VI)} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (13)$$

sendo C_i e C_f as concentrações inicial e final da solução de Cr(VI), respectivamente.

3.5.3 Efeito do pH da solução

O efeito do pH foi realizado em sistema de batelada. Foram realizados experimentos para verificar em qual pH o bioissorvente teve o melhor resultado. As soluções foram preparadas contendo 0,1 grama do bioissorvente, colocadas em contato com 100 mL de solução de Cr(VI) com concentração de 5 mg L^{-1} . Foram utilizadas faixas de pH de 2,0; 5,0; 7,0 e 8,0 e a variável de controle foi a percentagem de remoção de Cr(VI) sob agitação constante a 150 rpm em um shake modelo 109 da Nova Ética. No tempo de equilíbrio foram retiradas as amostras e estas foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas. Os experimentos foram realizados em duplicata. As análises foram feitas na temperatura de 25 °C.

3.5.4 Efeito da massa do bioissorvente

Na análise da influência da massa do bioissorvente na bioissorção do Cr(VI), foram realizadas experiências com as seguintes massas, pesadas analiticamente: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5g. As condições experimentais aplicadas foram: velocidade de agitação de 150 rpm, granulometria do bioadsorvente de 12 mesh, pH 2,00, tempo de contato 24 horas, concentração da solução de Cr(VI) de 5 mg L^{-1} e temperatura ambiente de 25°C.

3.5.5 Efeito da concentração inicial de Cr(VI)

Na análise da capacidade de remoção do bioissorvente em função da concentração, foram realizados experimentos em diferentes concentrações de Cr(VI). As concentrações iniciais utilizadas situam-se na faixa de 1 a 8 mg L^{-1} . Os testes foram realizados a uma temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) por um período de contato de 24 horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os bioissorventes foram caracterizados através da determinação dos teores de matéria orgânica e cinzas. Calculou-se também o pH do ponto de carga zero dos bioissorventes e foram realizadas as análises espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O percentual de matéria orgânica e cinzas de cada bioissorvente utilizado são mostrados na Tabela 6. O percentual de matéria orgânica indica a presença de elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. O teor de cinzas indica a presença de elementos de natureza mineral, tais como: cálcio, potássio, alumínio, fósforo, magnésio, ferro, sódio (PORPINO, 2009).

Tabela 6 - Análises de matéria orgânica e cinzas dos bioissorventes *in natura*.

Bioadsorvente	Matéria Orgânica (%)	Teor de cinzas (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	98,9	1,1
Casca de macaxeira	95,9	3,3
Mesocarpo do coco seco	97,3	1,8

As superfícies dos bioissorventes possuem diferentes grupos funcionais constituídos de moléculas orgânicas e/ou inorgânicas. Nota-se pela tabela 6 que os teores de matéria orgânica do mesocarpo do coco seco e do bagaço de cana-de-açúcar foram 98,9% e 97,3%, respectivamente, sendo maiores do que o teor de matéria orgânica da casca de macaxeira que foi 95,9% podendo favorecer uma maior bioissorção para os bioissorventes do bagaço de cana-de-açúcar e mesocarpo do coco seco com os maiores teores obtidos. Estes grupos funcionais, constituídos de moléculas orgânicas, permitem a ligação de íons metálicos através de diferentes tipos de mecanismos.

As cinzas dos bioissorventes provocam efeito prejudicial no processo de bioissorção, já que adsorvem água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a capacidade de bioissorção do bioissorvente. A Tabela 6 comprova que todos os bioissorventes estudados possuem baixos teores de cinzas, quando comparados com os adsorventes de carvões comerciais cujos teores superam os 10% (CRISPIM, 2009).

Não só o caráter físico envolvendo os bioissorventes, mas também o pH do ponto de carga zero é uma das mais importantes características de uma superfície sólida, que corresponde ao valor do pH da solução (pH_{pcz}), onde a quantidade das cargas superficiais

positivas no material iguala-se à quantidade das cargas superficiais negativas. Quando o pH do meio encontra-se abaixo do pH_{PCZ}, as cargas superficiais são predominante positivas, o que provoca uma maior facilidade na aproximação de compostos aniônicos à superfície do biossorvente através de atrações eletrostáticas. À medida que o pH da solução se aproxima ou supera o valor do pH_{PCZ}, essa atração diminui, aumentando a interação do adsorvente por compostos catiônicos (MOURA, 2011).

Os gráficos do pH_{PCZ}, apresentados nas Figuras 4, 5 e 6, indicam que abaixo desse valor o sólido apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a biossorção de ânions e acima deste valor a superfície está carregada negativamente, favorecendo a biossorção de cátions.

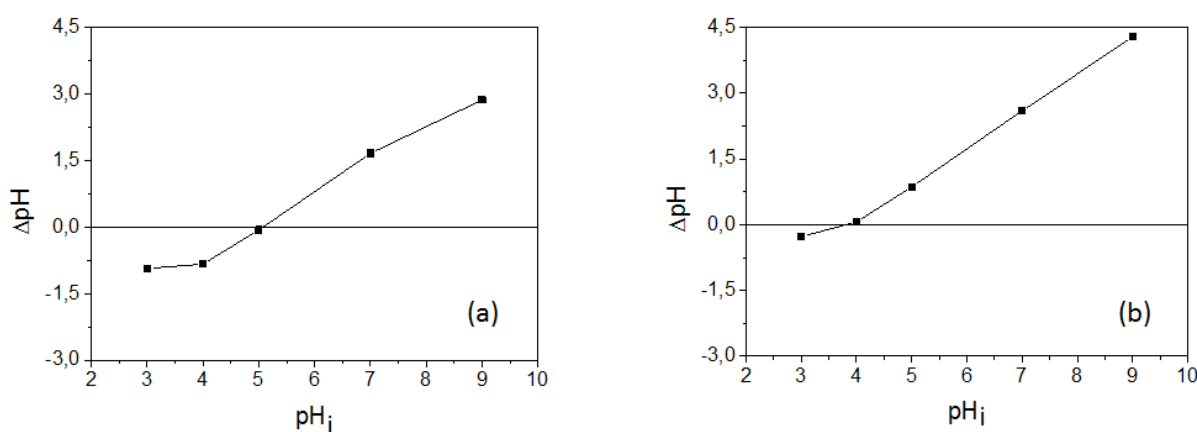


Figura 4 - Determinação pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o biossorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

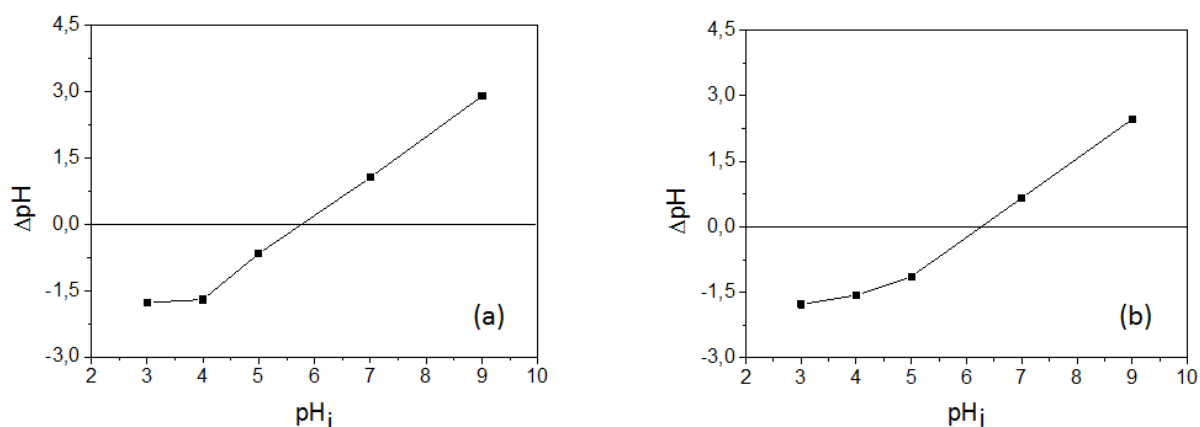


Figura 5 - Determinação pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o biossorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

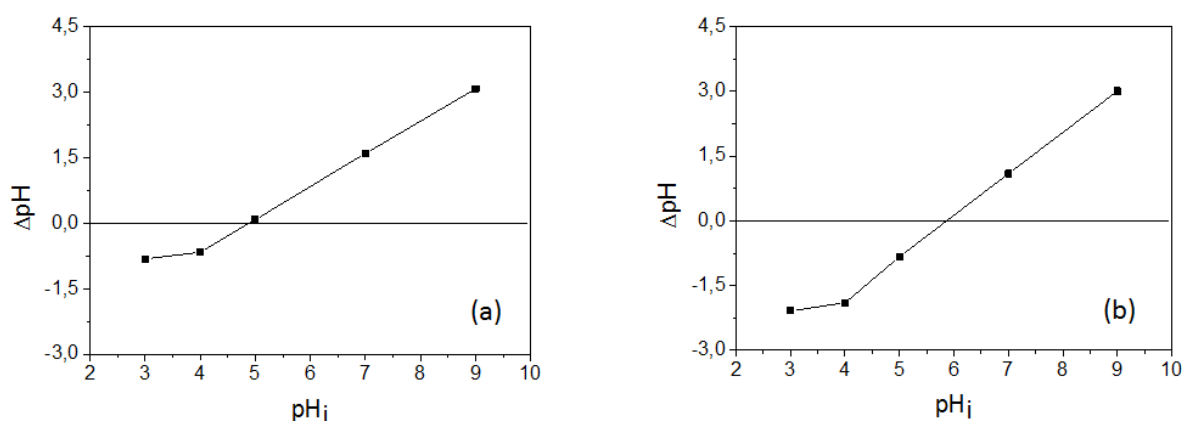


Figura 6 - Determinação pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o biossorbente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

Os valores obtidos do pH do ponto de carga zero dos biossorbentes estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - pH do ponto de carga zero (PCZ).

Biossorbentes	<i>In natura</i>	Tratamento térmico
Bagaço de cana-de-açúcar	5,07	4,19
Casca de macaxeira	5,78	6,49
Mesocarpo do coco seco	4,89	5,87

O pH_{PCZ} para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* é 5,38 (GRAEBIN, 2014), para a casca de soja é 5,7 (COLOMBO, 2013), para a casca de mandioca é 5,2 (JORGETTO *et al.*, 2014), para o mesocarpo do coco de babaçu é 6,7 (VIEIRA *et al.*, 2009). Logo o pH_{PCZ} destes biomateriais estão de acordo com os valores já obtidos em trabalhos anteriores, demonstrando ser biossorbentes em potencial para a remoção de metais. De fato, essa ocorrência pode ser verificada com os dados experimentais de biossorção para o efeito do pH.

O efeito do pH do meio é um dos fatores mais relevantes nos experimentos de biossorção sobre a capacidade de biossorção dos cátions metálicos nos biossorbentes. O pH do meio interfere no mecanismo de biossorção afetando a capacidade de biossorção dos biossorbentes, devido à competição existente por sítios ativos entre espécies protônicas e os íons metálicos (VAGHETTI, 2009).

O efeito do pH na capacidade de biossorção do Cr(VI) foi investigada variando-se o pH na faixa de 2 a 8 e está representada na figura 7, 8 e 9.

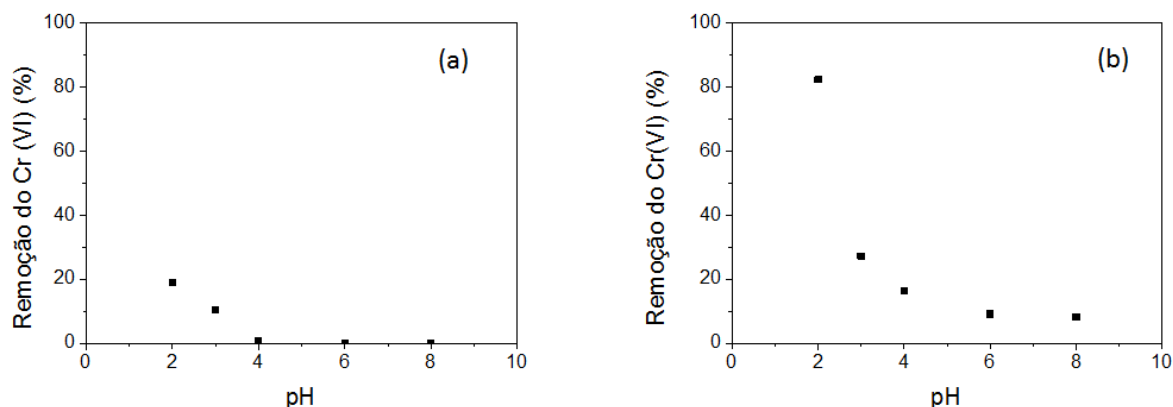


Figura 7 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1} ; quantidade de biossorvente, 0,1g; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm. Para o biossorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

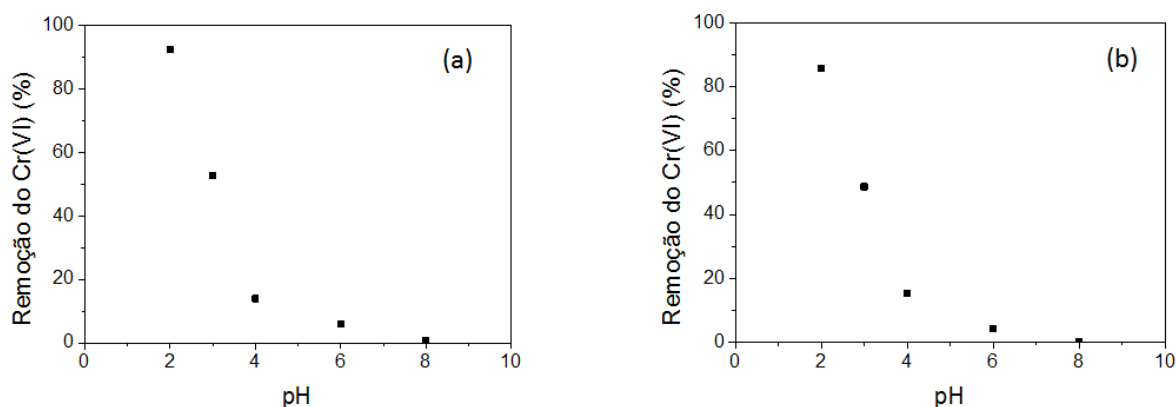


Figura 8 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1} ; quantidade de biossorvente, 0,1g; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm. Para o biossorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

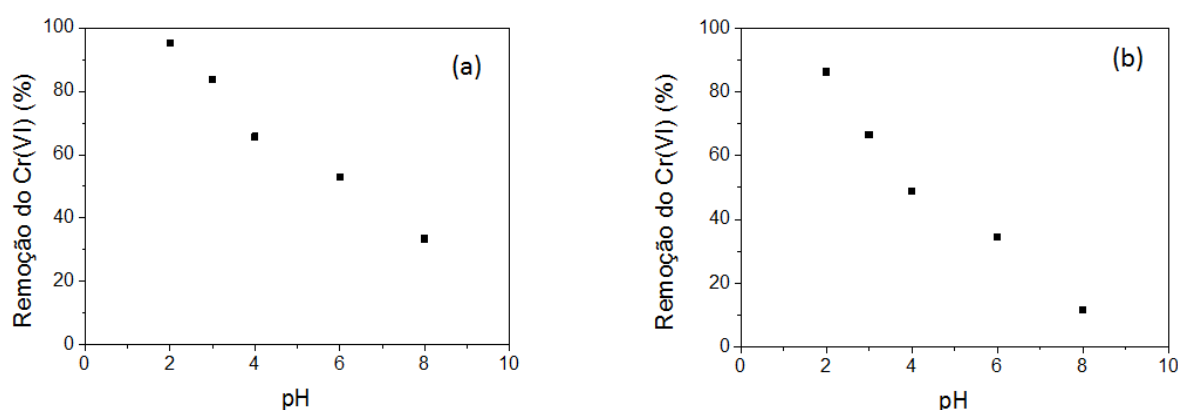


Figura 9 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1} ; quantidade de biossorvente, 0,1g; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm. Para o biossorvente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

O cromo apresenta diferentes tipos de equilíbrios que dependem do pH em soluções aquosas. À medida que o pH é modificado ocorre o deslocamento do equilíbrio. Como pode ser observado nas Figuras 7, 8 e 9 o máximo de capacidade de bioissorção para o Cr(VI) ocorreu no pH 2,0. De acordo com a Figura 7 (a) e (b), pode-se observar que a porcentagem máxima de remoção do Cr(VI) do bagaço de-cana-de açúcar, *in natura* e com tratamento térmico, foi de 19,07 e 82,39%. Na Figura 8 (a) e (b) a porcentagem máxima de remoção do Cr(VI) da casca de macaxeira, *in natura* e com tratamento térmico, foi de 89,63 e 85,70%. Já na Figura 9 (a) e (b) a porcentagem máxima de remoção do Cr(VI) do mesocarpo do coco seco, *in natura* e com tratamento térmico, foi de 95,25 e 94,80%, respectivamente.

Neste valor de pH, as espécies predominantes na solução são CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (PINO, 2005). Com a existência das várias espécies de Cr(VI), o processo de bioissorção do Cr(VI) é fortemente afetado pelo pH do meio. Pode-se dizer também que a bioissorção em pH elevado não é recomendável em decorrência da precipitação do íon Cr(IV).

Nota-se que o pH 2 do meio encontra-se abaixo do pH_{pcz} , sendo assim, as cargas superficiais são predominante positivas, o que provoca uma maior facilidade na aproximação de compostos aniônicos à superfície do bioissorvente através de atrações eletrostáticas.

Como todas as espécies de Cr(VI) são carregadas negativamente, uma diminuição em pH faz com que a superfície do bioissorvente seja carregada positivamente devido à protonação dos grupos ativos, criando uma forte atração de espécies negativas. No entanto, à medida que aumenta o pH, o H^+ na concentração diminui e a carga de superfície do bioissorvente torna-se negativa, o que dificulta a retenção dos oxiânions de cromo.

Ullah *et al.* (2013) relatou um comportamento semelhante de remoção de Cr(VI) utilizando biomassa residual do bagaço de cana-de-açúcar (SCBPB) onde capacidade mais elevada foi encontrada a pH 2 (52,7 mg/g) e em seguida, houve diminuição constante até um pH 7.

A influência das massas dos bioissorventes foram avaliadas para a remoção do Cr(VI). Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados nas Figuras 10, 11 e 12.

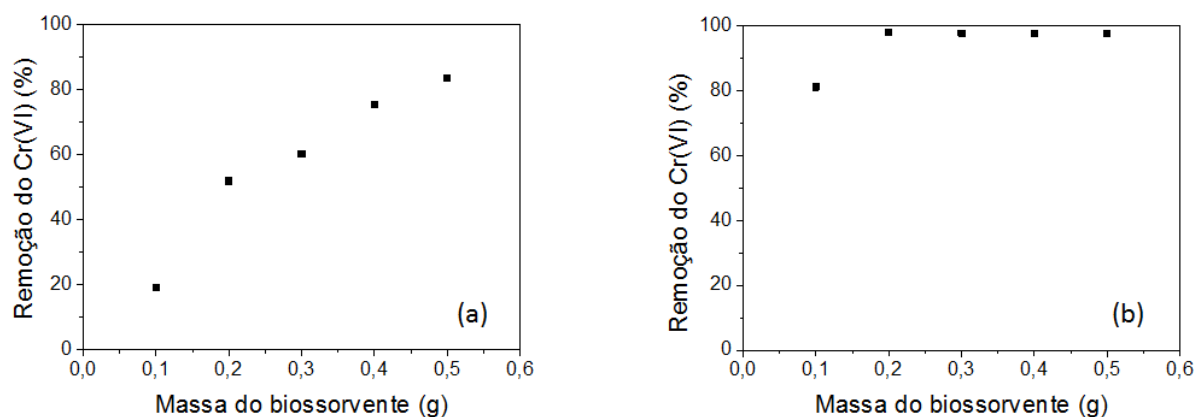


Figura 10 - Efeito da massa dos bio sorventes na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato 24h. Para o bio sorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

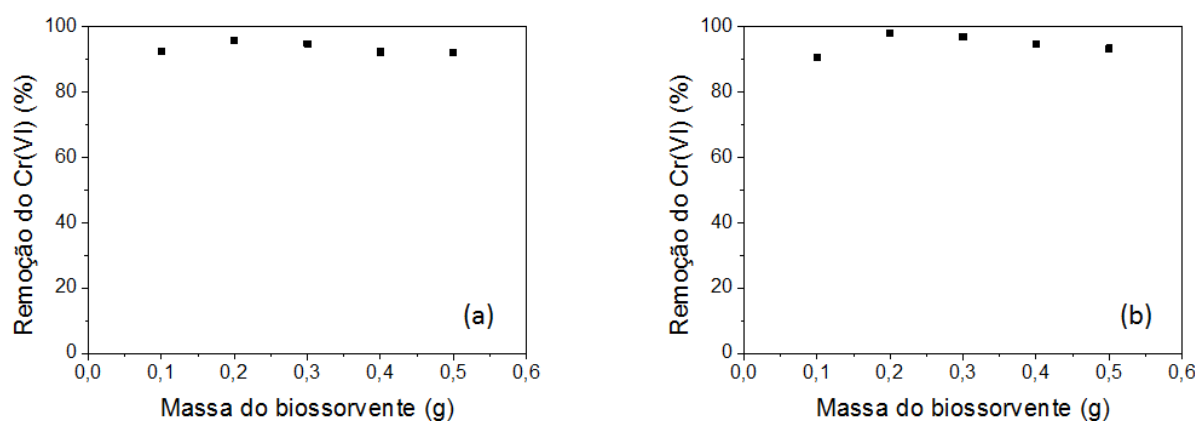


Figura 11 - Efeito da massa dos bio sorventes na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato 24h. Para o bio sorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

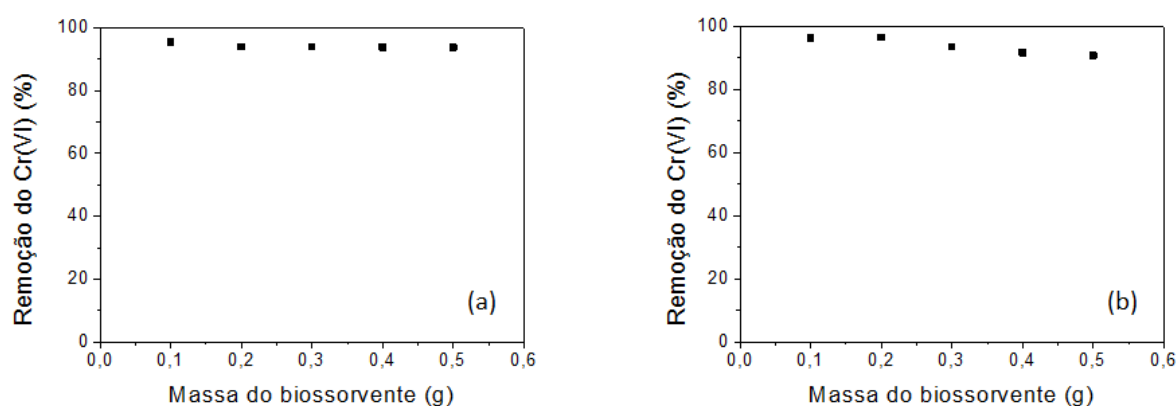


Figura 12 - Efeito da massa dos bio sorventes na remoção do Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato 24h. Para o bio sorvente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

De acordo com a Figura 10 (a) e (b), pode-se observar que a porcentagem do Cr(VI) bioissorvida do bagaço de-cana-de-açúcar, *in natura* e com tratamento térmico, aumenta com o aumento da massa dos bioissorvente até alcançar o equilíbrio. Esta ocorrência é justificada pelo aumento dos sítios ativos relacionado com o acréscimo das massas. Na figura 10 (a), a remoção de Cr(VI) foi de 19,1% para 0,1g do bioissorvente, que aumentou de 51,8% para 0,2g do bioissorvente, aumentando significativamente a remoção do Cr(VI) até atingir a dosagem mais elevada de 83,4% para 0,5g do bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*. Já na Figura 10 (b) a remoção de Cr(VI) foi de 81,2% para 0,1g do bioissorvente e para dosagem mais elevada de 0,5g, a remoção de Cr(VI) alcançada foi em cerca de 98%.

Conforme apresentado na Figura 11 (a) e (b), pode-se observar que não houve mudança significativa na remoção de Cr(VI) na faixa de dosagem do bioissorvente da casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico, onde a remoção alcançada foi em torno de 93 e 94%, respectivamente.

Por outro lado, na Figura 12 (a) e (b), a porcentagem do Cr(VI) bioissorvida do mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico diminuiu com o aumento da massa do bioissorvente, obteve-se 98% de remoção de Cr(VI) para 0,2g de bioissorvente e 93,5% para 0,5g de bioissorvente do mesocarpo do coco seco *in natura*, e 96,5% para 0,2g e 90,7% para 0,5g do bioissorvente do mesocarpo do coco seco com tratamento térmico. Este fato é justificado pela quantidade de íons de Cr(VI) que foi mantida constante enquanto houve maior disponibilidade de área superficial, que deixou uma parte desta inativa. Resultados semelhantes têm sido relatados em bioissorção de Cr(VI) utilizando resíduos da palmeira (*Caryota urens*) (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

O efeito da massa do bioissorvente no processo de bioissorção de Cr(VI) é considerado como um dos mais importantes fatores que precisam ser abordadas e otimizado, assim como o estudo da cinética de bioissorção que é importante porque fornece informações valiosas sobre os caminhos e mecanismos de reações.

Nas Figuras 13, 14 e 15 são apresentadas a concentração de Cr(VI) em solução em função do tempo no processo de bioissorção. Observa-se que a bioissorção de Cr(VI) pelos bioissorventes aumenta com o tempo de contato e o tempo de equilíbrio é alcançado após 25 minutos para o mesocarpo do coco seco e para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e para os demais bioissorventes após 100 minutos de contato com a solução de Cr(VI).

O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todo os sítios ativos do bioissorvente. Durante a bioissorção, o Cr(VI) impregna-se na superfície do bioissorvente até que toda a superfície esteja coberta de íons do metal. Neste ponto, a

concentração de Cr(VI) deixa de diminuir e se mantém em equilíbrio com o biossorvente em solução. Com isso, o tempo de equilíbrio da bioissorção modifica-se de acordo com a natureza do biossorvente.

A remoção do Cr(VI) pelos resíduos do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi em torno de 10%, representado na Figura 13 (a), e é atribuída à baixa densidade, baixa resistência mecânica e pouca rigidez da biomassa (ULLAH *et al.*, 2013).

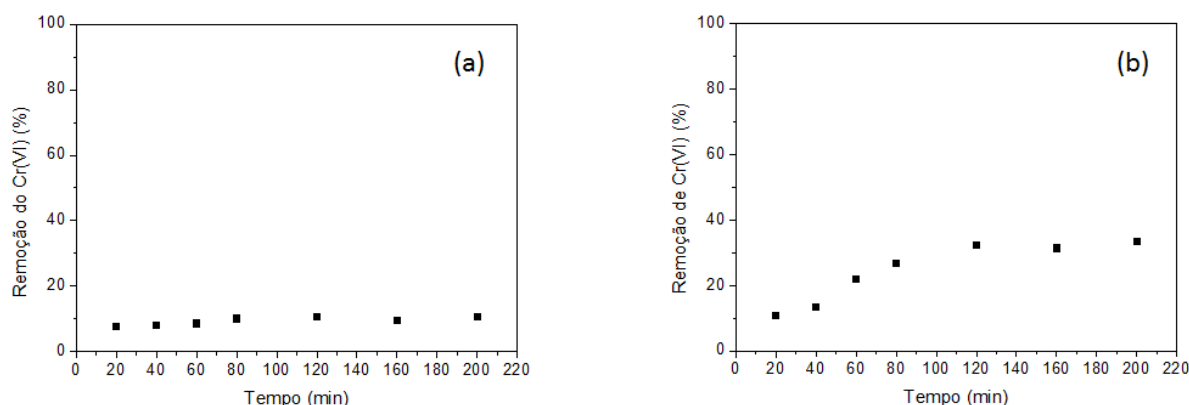


Figura 13 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o biossorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

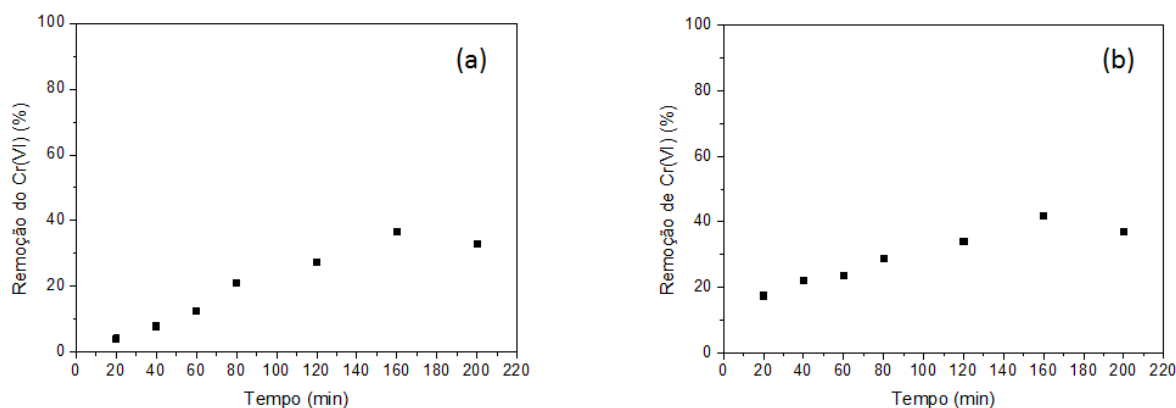


Figura 14 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o biossorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

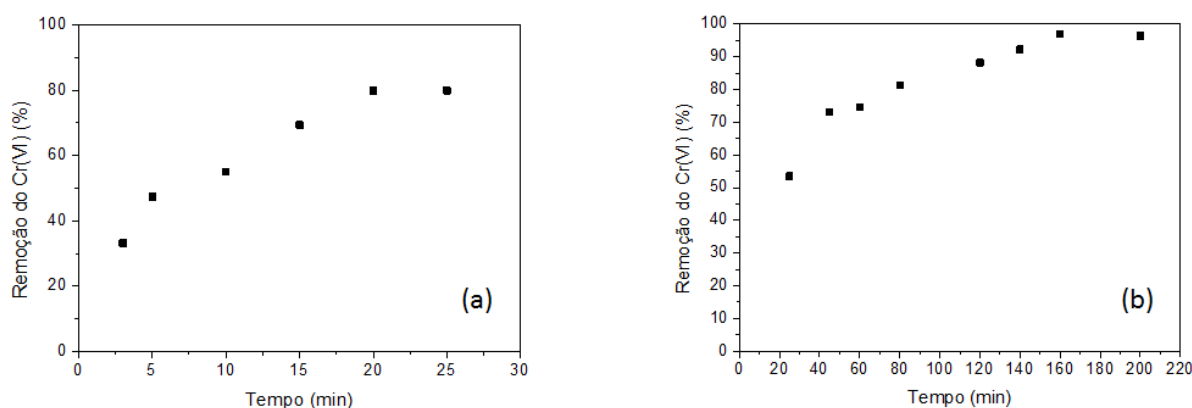


Figura 15 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o biossorbente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

Nas aplicações práticas de biossorção é importante conhecer os parâmetros característicos, como a taxa de biossorção em relação ao tempo de contato, bem como suas variações sob diversas condições experimentais (MOURA, 2011). A investigação dos mecanismos da biossorção é realizada através da aplicação de dois modelos: o de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem. O modelo de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem foram avaliados para o processo de biossorção utilizando a Equação (8) e (10), respectivamente, e são apresentados nas Figuras 16 a 21.

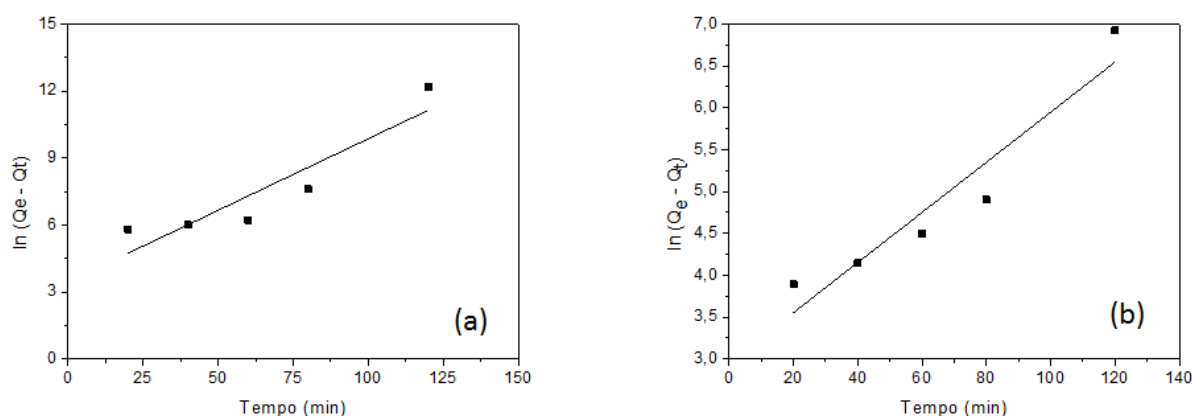


Figura 16 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o biossorbente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

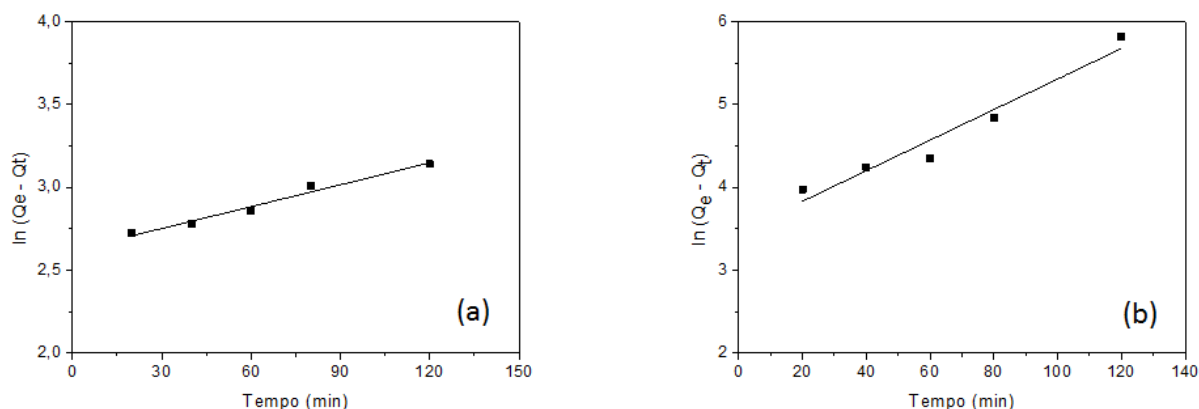


Figura 17 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioadsorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

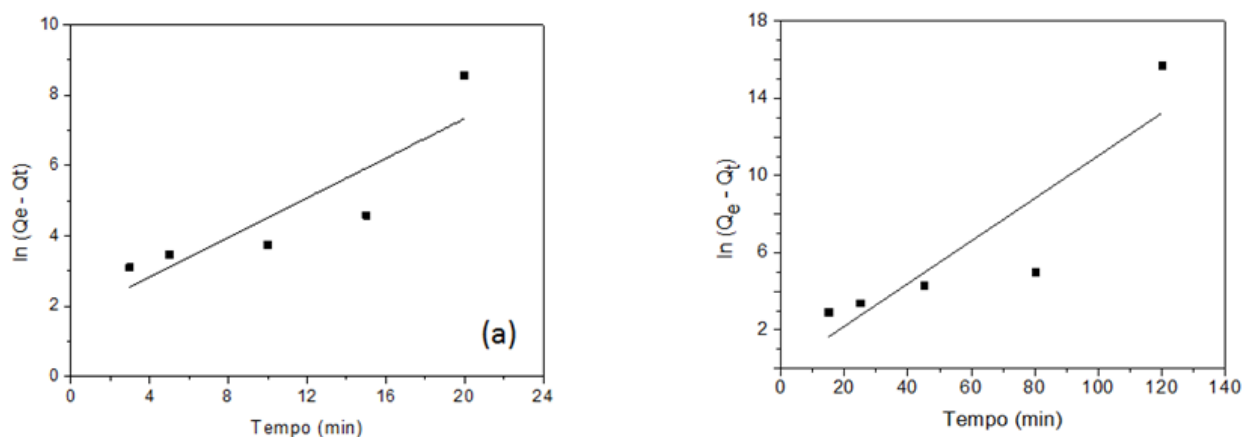


Figura 18 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioadsorvente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

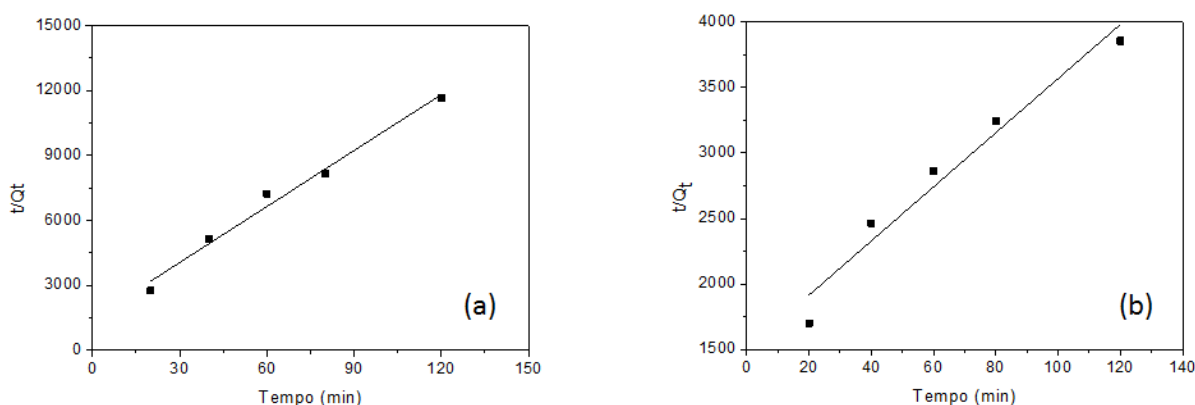


Figura 19 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioadsorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

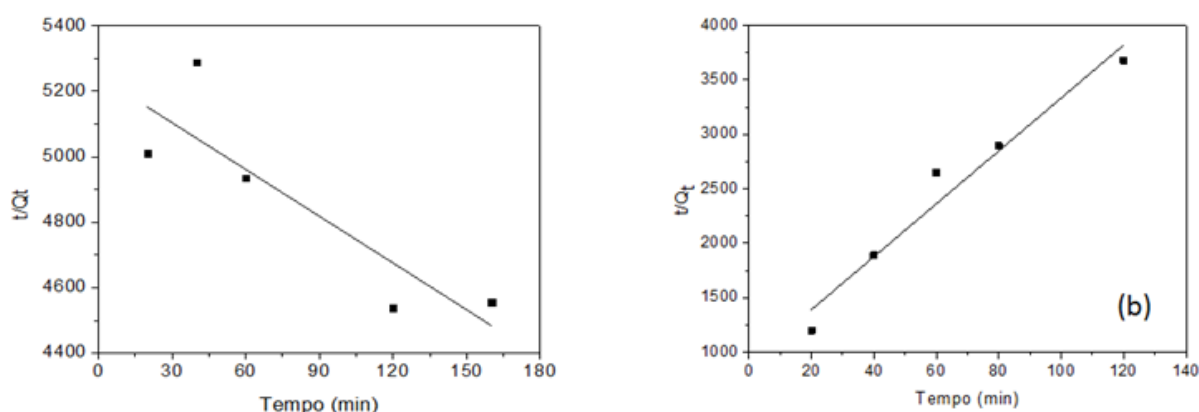


Figura 20 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o biossorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

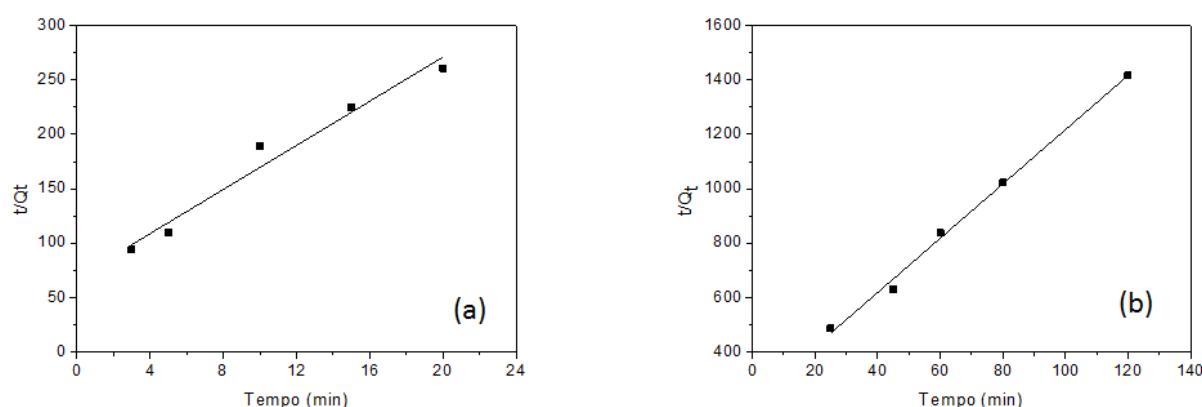


Figura 21 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda-ordem. Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o biossorvente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

Os resultados obtidos para os parâmetros das constantes de velocidade (k_1 e k_2), a quantidade máxima adsorvida ($Q_{máx}$) e o coeficiente de correlação (R^2) segundo os modelos de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem para remoção de Cr(VI). Para os bioosventes – *in natura*: (a) bagaço de cana-de-açúcar, (b) casca de macaxeira, (c) mesocarpo do coco seco, - com tratamento térmico: (d) bagaço de cana-de-açúcar, (e) casca de macaxeira e (f) mesocarpo do coco seco.

Biossorventes	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			$Q_{e\text{ exp}}$ (mmols g ⁻¹)
	k_1 (min ⁻¹)	$Q_{\text{máx}}$ (mmols g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mmols ⁻¹ g ⁻¹)	$Q_{\text{máx}}$ (mmol g ⁻¹)	R^2	
(a)	0,0641	0,0317	0,7963	5,0683	0,0116	0,9802	0,0103
(b)	0,0044	0,0729	0,9693	0,0043	0,2099	0,6772	0,0697
(c)	0,2810	0,1812	0,7091	1,5020	0,0987	0,9608	0,0769
(d)	0,0299	0,0521	0,8803	0,2845	0,0484	0,9477	0,0321
(e)	0,0184	0,0314	0,9374	0,6527	0,0412	0,9488	0,0356
(f)	0,1106	1,0269	0,7309	0,4513	0,1003	0,9946	0,0848

Os resultados cinéticos revelam que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo primeira-ordem para a casca de macaxeira *in natura*. Os bioosventes que se ajustam melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem são: o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e com tratamento térmico, o mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico e a casca de macaxeira com tratamento térmico, pois os valores do coeficiente de correlação são maiores. Além disso, os valores do $Q_{\text{máx}}$ calculados para o referido modelo cinético são muito próximos do valor experimental para os bioosventes estudados.

É possível observar que a constante de velocidade foi maior para o mesocarpo do coco seco *in natura* (0,2810 min⁻¹) indicando concordância com os resultados obtidos no estudo do tempo de contato na remoção de Cr(VI). A informação cinética encontrada tem um valor significativo para aplicações tecnológicas, já que determina alguns parâmetros para o desenho de equipamentos como o volume da coluna, o tempo de residência, etc. (PINO, 2005).

Além da avaliação da cinética de bioosorção, é fundamental a avaliação da isoterma de equilíbrio de bioosorção para o entendimento dos processos, pois os dados são importantes para determinar a quantidade destes componentes que pode ficar retido no material bioosorvente. Os modelos de isotermas de bioosorção utilizados foram os de Langmuir e Freundlich que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa (Q_e) e os íons que ficam na solução (C_e), a uma temperatura constante. Os resultados da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados da isoterma de bioosorção forneceram os gráficos apresentados nas Figuras 22 a 27, respectivamente.

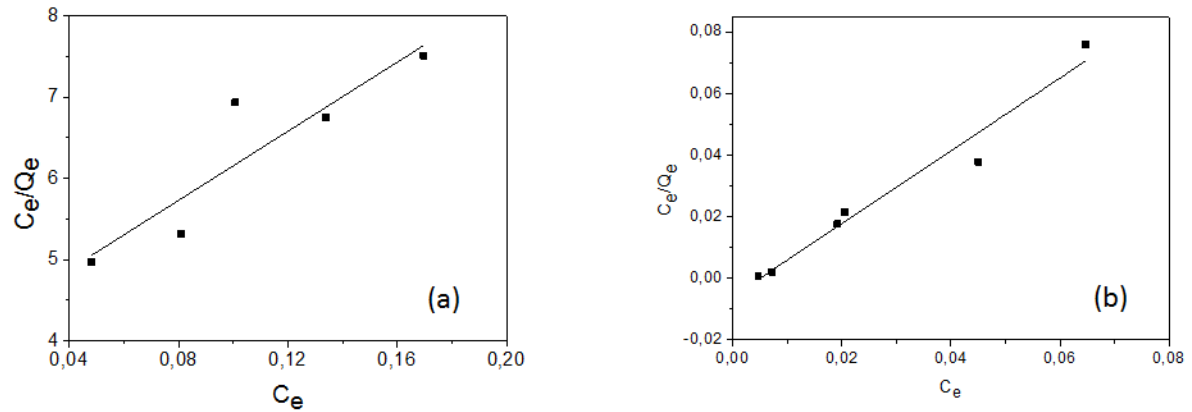


Figura 22 - Representação do modelo de Langmuir. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

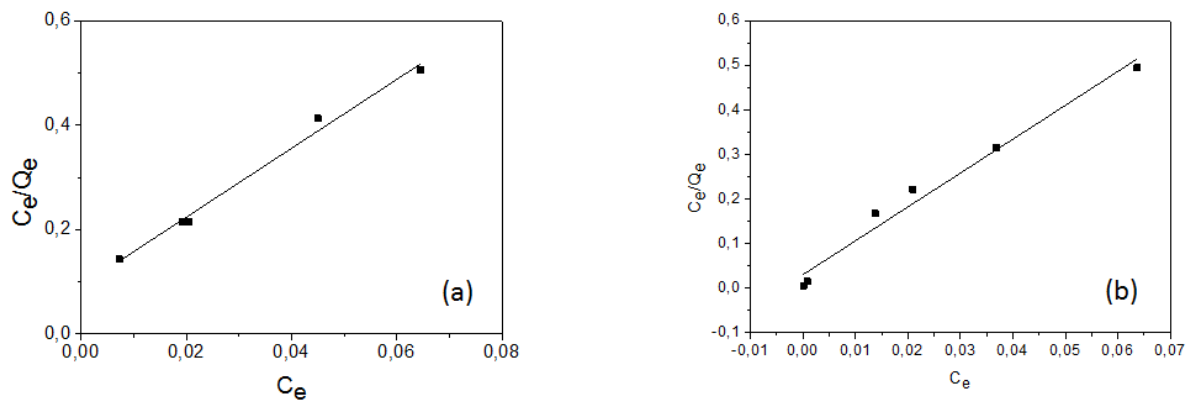


Figura 23 - Representação do modelo de Langmuir. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

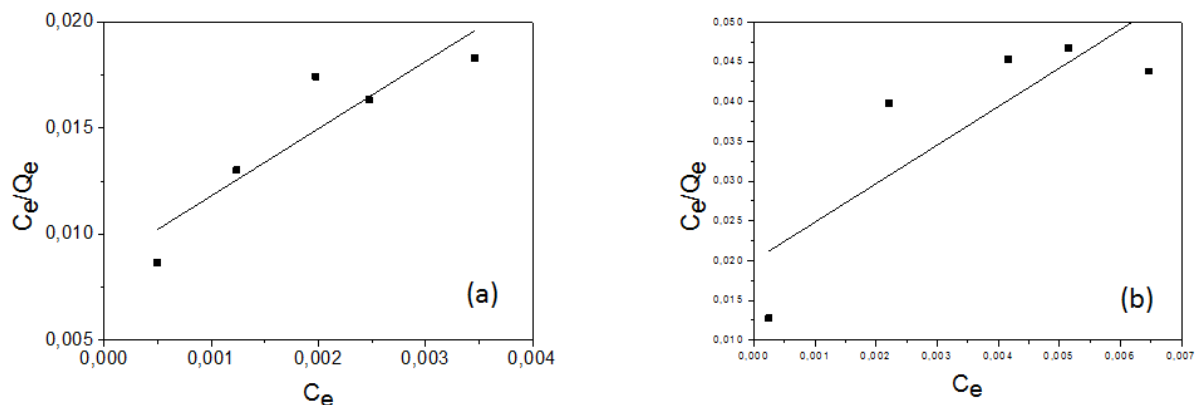


Figura 24 - Representação do modelo de Langmuir. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioossovente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

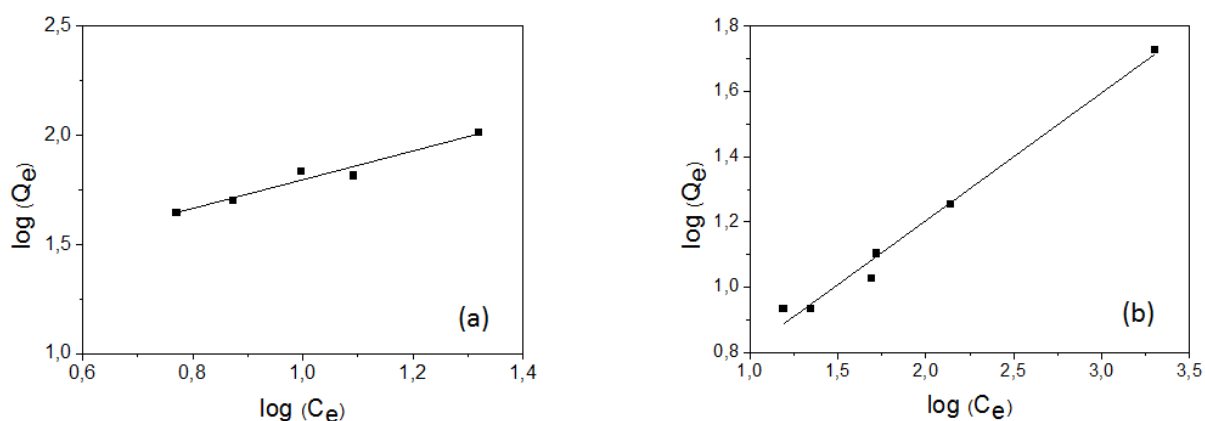


Figura 25 - Representação do modelo de Freundlich. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente do bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

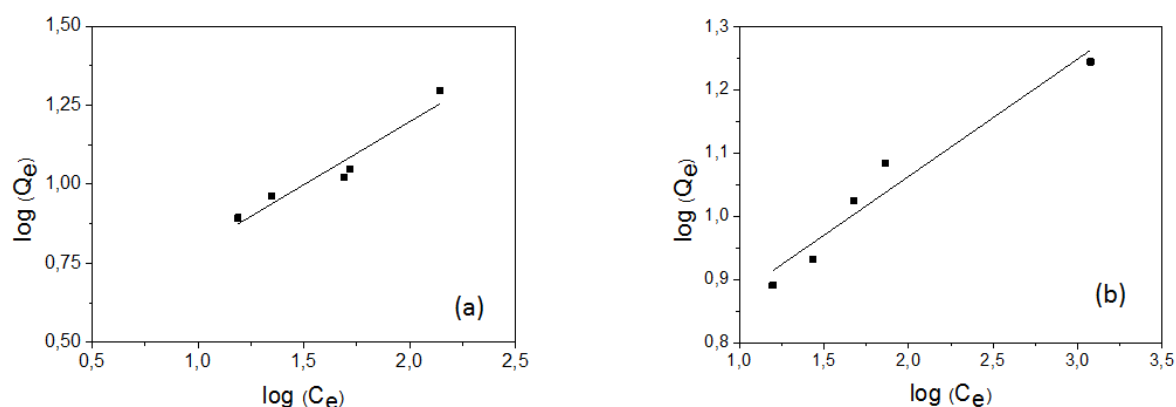


Figura 26 - Representação do modelo de Freundlich. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente da casca de macaxeira (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

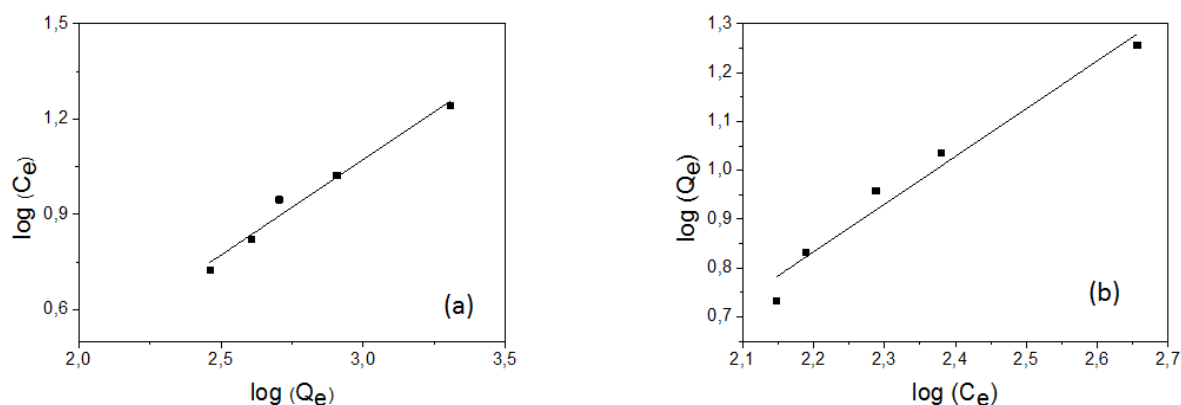


Figura 27 - Representação do modelo de Freundlich. Condições: Tempo de contato, 24 horas; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2. Para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco (a) *in natura* e (b) com tratamento térmico.

As isotermas são caracterizadas por alguns valores que representam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorbato pela biomassa, sendo utilizadas para avaliar a capacidade de bioadsorção da biomassa. Os parâmetros relacionados com os modelos de Langmuir e de Freundlich, obtidos a partir das isotermas de bioadsorção, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros relacionados com os modelos de Langmuir e de Freundlich para remoção de Cr(VI). Para os bioadsorventes – *in natura*: (a) bagaço de cana-de-açúcar, (b) casca de macaxeira, (c) mesocarpo do coco seco, - com tratamento térmico: (d) bagaço de cana-de-açúcar, (e) casca de macaxeira e (f) mesocarpo do coco seco.

Bioadsorventes	Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich			
	$Q_{\text{máx}}$ (mmol g ⁻¹)	k_L	R_L	R^2	k_F	1/n	n	R^2
(a)	0,047	5,273	0,497	0,778	0,0728	0,6593	1,5167	0,9411
(b)	0,141	107,82	0,046	0,967	0,2657	0,2751	3,6356	0,5271
(c)	0,316	366,84	0,014	0,772	5,3931	0,6016	1,6623	0,9692
(d)	0,123	212,14	0,024	0,983	0,2116	0,2175	4,5981	0,9062
(e)	0,132	248,50	0,021	0,974	0,2792	0,2690	3,7171	0,9289
(f)	0,206	241,87	0,021	0,605	3,3183	0,6323	1,5815	0,9471

Os valores apresentados na Tabela 9 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para os bioadsorventes do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico e da casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados.

O modelo de Freundlich é mais adequado para descrever o processo de bioadsorção do Cr(VI) pelo bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pelo mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico, devido apresentar um maior valor do coeficiente de correlação. O valor do R_L calculado apresenta valores $R_L < 1$ caracterizando os processos de bioadsorção de remoção do Cr(VI) como favoráveis. Os valores de n indica, também, comportamento favorável, pois tais valores encontram-se no intervalo de 0 a 10.

Os valores de $Q_{\text{máx}}$ obtidos pelo modelo de Langmuir para os bioadsorventes refletem a capacidade de carga destas espécies metálicas pela biomassa, refletindo uma elevada capacidade para o mesocarpo do coco seco *in natura*, que apresentou um valor de 0,316 mmol g⁻¹ (16,43 mg g⁻¹) e para o mesocarpo de coco seco com tratamento térmico, que apresentou um valor de 0,206 mmol g⁻¹ (10,71 mg g⁻¹).

A constante do modelo de Freundlich, k_F , é a capacidade de bioadsorção de um adsorbato em um determinado bioadsorvente. É possível usar essa constante para comparar a

bioissorção de diferentes adsorbatos em um mesmo bioissorvente, ou a bioissorção de um mesmo adsorbato em diferentes bioissorventes, de modo a estabelecer qual o sistema possui maior eficiência de bioissorção. No entanto, k_F não fornece a capacidade máxima de bioissorção, como no caso da constante $Q_{\max}$ de Langmuir, uma vez que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do bioissorvente (MONTANHER, 2009).

Os valores de k_F , obtidos para a bioissorção dos íons Cr(VI) no mesocarpo do coco seco, são maiores do que os valores obtidos para o bagaço de cana de açúcar e a casca de macaxeira, mostrando que o biomaterial do mesocarpo do coco *in natura* retém maiores quantidades de íons metálicos do que o material com tratamento térmico. Já o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* obteve o menor valor de k_F , o que aponta uma menor eficiência de bioissorção.

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir é o que representa melhor os dados experimentais para casca de macaxeira, enquanto que o modelo de Freundlich melhor representa a bioissorção do Cr(VI) pelo mesocarpo do coco seco e pelo bagaço da cana-de-açúcar. Isto sugere a ocorrência da bioissorção em monocamada, para o modelo de Langmuir, assim como condições heterogêneas na superfície, para o modelo de Freundlich, onde ambas condições podem coexistir sob as condições experimentais testadas. Porém, a total bioissorção dos íons também pode envolver diferentes mecanismos, como troca iônica, complexação e atração eletrostática (PINO, 2005).

Além disso, a Tabela 10 apresenta a comparação da capacidade máxima de bioissorção com alguns trabalhos anteriores referidos na literatura, mostrando a grande capacidade de bioissorção de Cr(VI) pelo bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico.

Embora uma comparação direta das biomassas com outros bioissorventes relatados é difícil devido à variação experimental e as condições utilizadas nesse estudo, todavia, os demais bioissorventes possuem razoável eficiência de bioissorção em comparação com outros bioissorventes.

Tabela 10 - Capacidade de bioadsorção de Cr(VI) para bioadsorventes publicados na literatura.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mmol g ⁻¹)	Referência
Pó de batata quimicamente modificada	0,55	PILLAI <i>et. al</i> , 2013
Sementes de tamarindo ativadas	0,5711	GUPTA <i>et. al</i> , 2009
Semente mucilagínosa (<i>Ocimum americanum</i>)	0,6153	LAKSHMANRAJ <i>et al.</i> , 2009
Resina com solvente impregnado (SIR)	0,6865	NGUYEN <i>et al.</i> , 2013
Microalgas (<i>Spirulina platensis</i>)	0,7907	KWAK <i>et. al</i> , 2015
Nanopartícula magnética (3-MPA coated SPION)	0,8650	BURKS <i>et al.</i> , 2014
Sílica modificada (SilprIm-Cl)	0,9179	WANG <i>et al.</i> , 2013
Gelatina (polímeros naturais de proteína e peptídeos)	1,120	MAHMOUD <i>et. al</i> , 2014
Bagaço de cana-de-açúcar	0,047	Presente estudo
Casca de macaxeira	0,141	Presente estudo
Mesocarpo do coco seco	0,315	Presente estudo
Bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico	0,123	Presente estudo
Casca de macaxeira com tratamento térmico	0,132	Presente estudo
Mesocarpo do coco seco com tratamento térmico	0,206	Presente estudo

A capacidade de remoção dos metais depende da composição química da superfície dos materiais bioadsorvente, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela bioadsorção (RIBEIRO, 2011). Os espectros de infravermelho foram obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar, a casca de macaxeira e o mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico, antes e após a saturação com o Cr(VI).

As Figuras 28 e 29 representam o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e com tratamento térmico, antes e após a saturação do Cr(VI), respectivamente. Observa-se a presença da banda em 3408 e 3404 cm⁻¹, podendo ser atribuída a presença de grupos hidroxila (O-H), provavelmente devido à oxidação de radicais presentes no bagaço de cana-de-açúcar durante o processo de remoção do Cr(VI).

Bandas observadas em 2917 cm^{-1} C-H atribuídas ao estiramento da ligação C-H, provavelmente de ácidos carboxílicos. A banda 1732 cm^{-1} está relacionada com o grupo C=O de ácidos carboxílicos (VINOD *et al.*, 2010). A banda 1048 cm^{-1} refere-se à deformação axial simétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina) (GRAEBIN, 2014).

A banda 1377 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular O-H . A banda 1248 cm^{-1} está relacionada ao grupo C-O (região que representa os polissacarídeos). Polissacarídeos encontrados no bagaço de cana-de-açúcar consistem de biopolímeros com muitos grupos hidroxilo e fenólico (AHMAD, 2013).

A partir dos valores obtidos para as bandas no espectro de infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar, podemos verificar a presença de grupos funcionais característicos que compõem o bagaço de cana-de-açúcar (celulose, hemicelulose e lignina). O envolvimento destes grupos favorece a remoção do Cr(VI) .

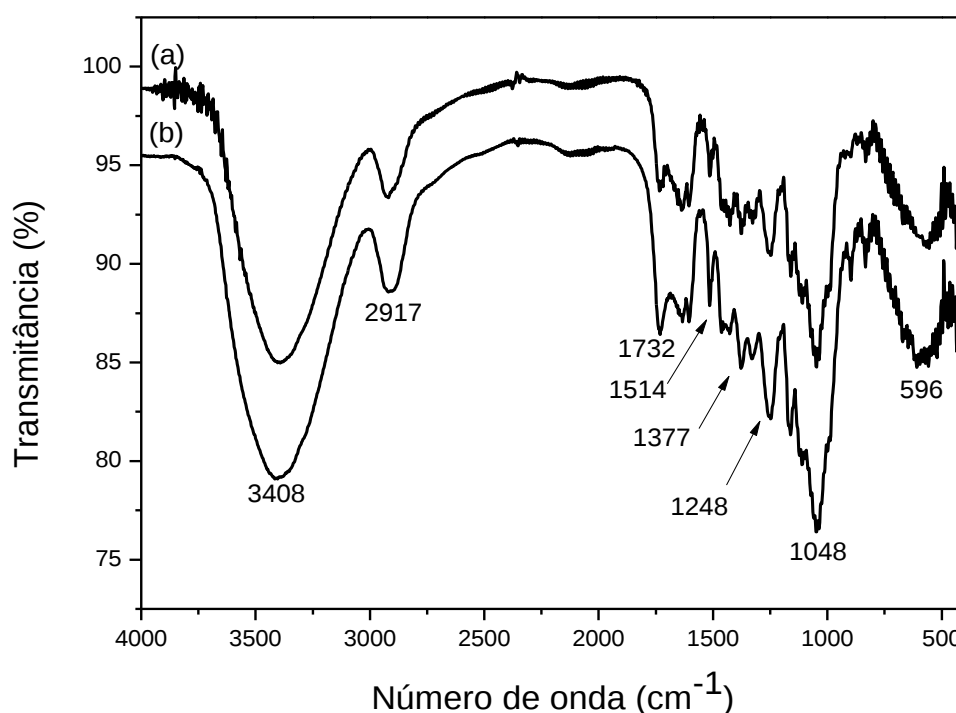


Figura 28 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (a) antes da biossorção e (b) após a biossorção.

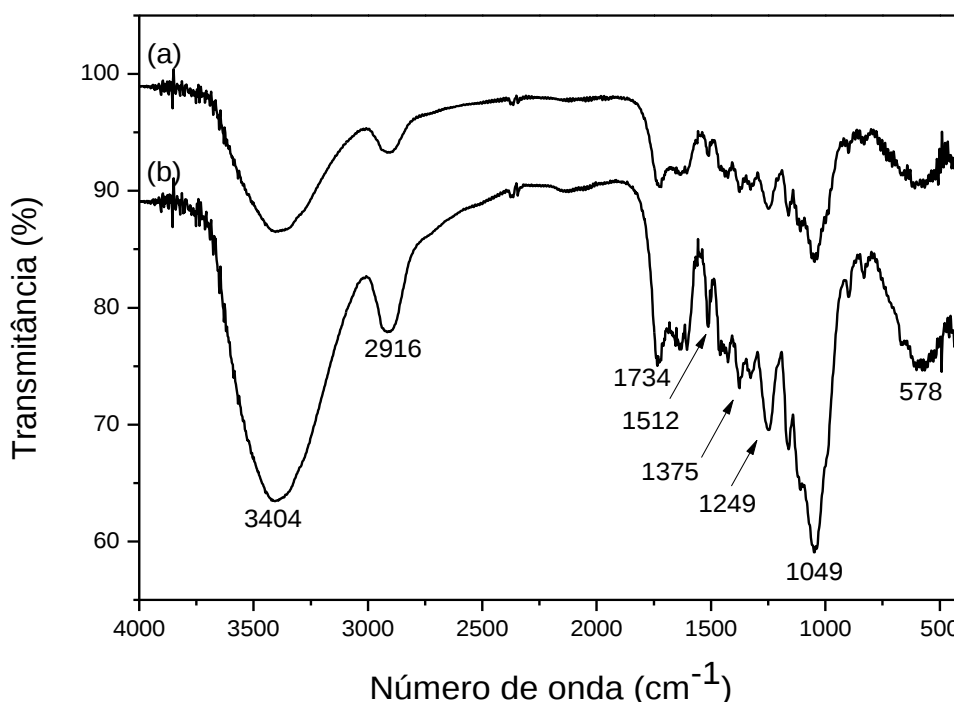


Figura 29 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico (a) antes da biossorção e (b) após a biossorção.

As Figuras 30 e 31 representam a casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico, antes e após a saturação do Cr(VI), respectivamente. Nota-se a impregnação do Cr(VI) na casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico, alguns picos são deslocados em termos de número de onda que denotam que estes grupos funcionais estão envolvidos na interação com o Cr(VI). Existem vários grupos funcionais na superfície da casca de macaxeira. O pico em torno de 3389 e 3399 cm^{-1} indica a existência de grupos intermoleculares OH. O pico correspondente a este grupos funcionais foi alterada depois de Cr(VI), indicando a biossorção.

Os picos observados em 2928 e 2928 podem ser atribuídos a grupos alifáticos C-H. Grupos carboxilato são observados em um pico de 1632. O pico presente em 1022 indica a presença de grupos OH (compostos celulósicos).

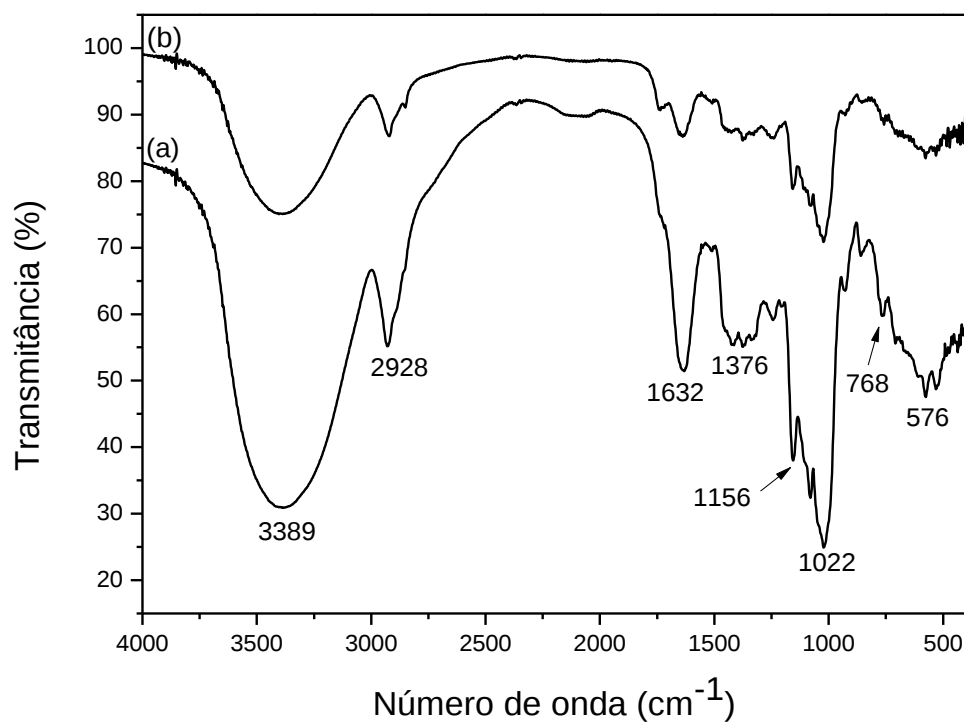


Figura 30 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da casca de macaxeira *in natura* (a) antes da bioassorção e (b) após a bioassorção.

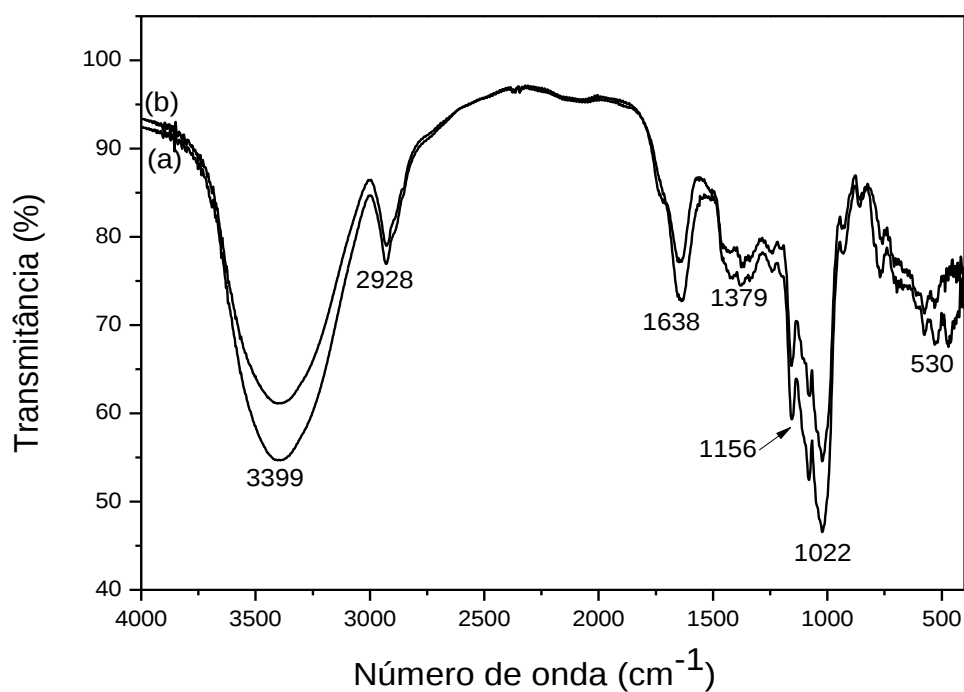


Figura 31 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da casca de macaxeira com tratamento térmico (a) antes da bioassorção e (b) após a bioassorção.

As Figuras 32 e 33 mostram o espectro de FTIR do mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico, antes da saturação, onde se observa a presença das bandas em 3395, 2924, e 2362 cm^{-1} que podem ser atribuídas à presença de grupos hidroxila (O-H), alcano de cadeia saturada, ligado a metileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}$) e grupo metila (CH_3), respectivamente.

A banda observada em 1735 cm^{-1} é atribuída à ligação C=O do ácido carboxílico que é normalmente encontrado em materiais fibrosos contendo pectina (VAGHETTI, 2009). O forte pico que aparece 1619 cm^{-1} é devido ao estiramento vibracional do grupo C=O de ácidos carboxílicos existente em ligações de hidrogênio intramoleculares. O pico agudo observado em 1510 cm^{-1} está relacionado ao estiramento dos grupos C=C pertencentes a anéis aromáticos.

A análise antes e depois da bioabsorção mostrou que houve alteração na intensidade de transmitância na faixa de comprimento de onda estudada. A banda em 3395 cm^{-1} atribuída ao grupo -OH de ácidos carboxílicos o que pode indicar que estes grupos foram fortemente envolvidos na bioabsorção (RAMOS *et al.*, 2013). O aparecimento de muitas bandas entre 1262 e 1059 cm^{-1} está relacionado às ligações C-O pertencentes a grupos fenólicos.

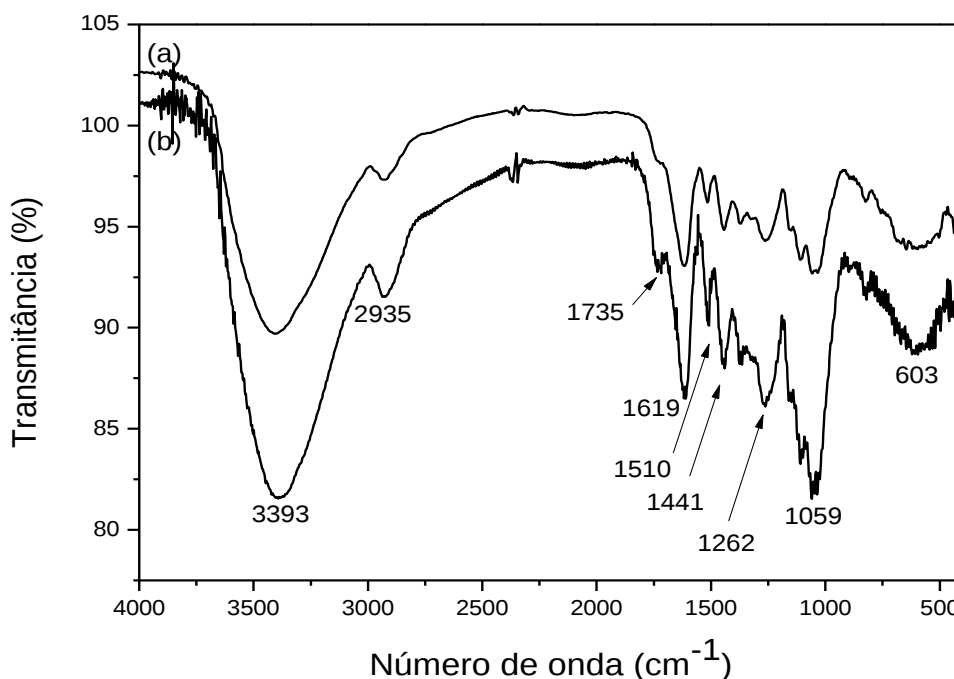


Figura 32 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do mesocarpo do coco seco *in natura* (a) antes da bioabsorção e (b) após a bioabsorção.

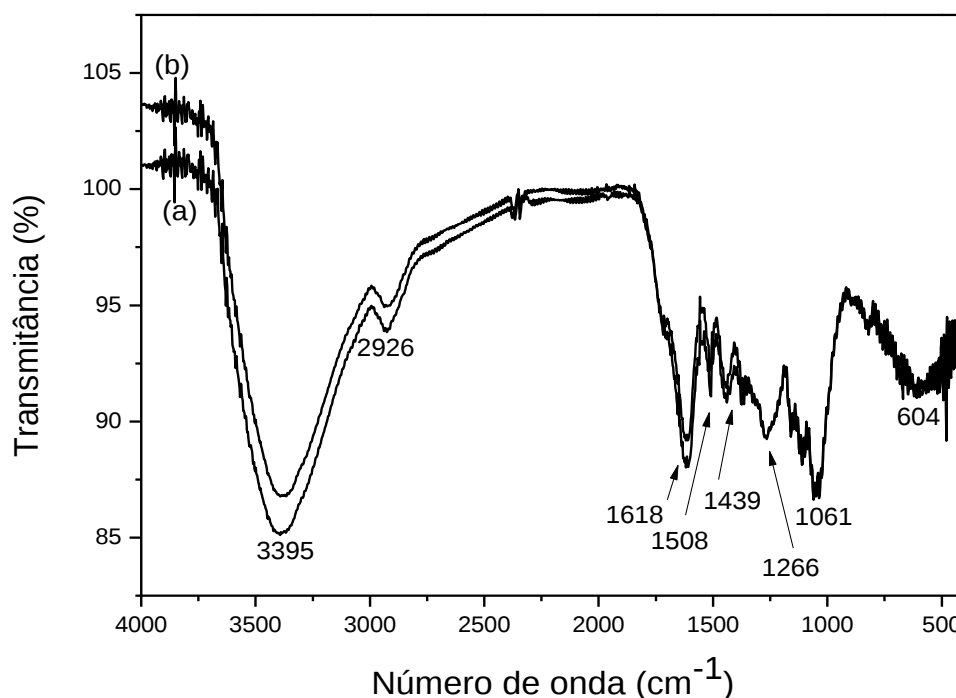


Figura 33 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do mesocarpo do coco seco com tratamento térmico (a) antes da biossorção e (b) após a biossorção.

O pico indicando a biossorção do Cr(VI) foi identificado por Conceição *et al.* (2014) observado em 913 cm^{-1} , atribuído às possíveis ligações Cr=O. As bandas de hidroxila (-OH) e carbonilo (C=O) de grupos de ácido carboxílicos, indicaram o envolvimento destes grupos com o Cr(VI) da biossorção. Através destes resultados é possível concluir que os ânions metálicos ligam-se ao biossorvente através de interações com os grupos de ácidos carboxílicos e fenólicos.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) é um método quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (BARRETO, 2009). Os resultados referentes aos constituintes inorgânicos contidos nos biossorventes *in natura* e com tratamento térmico, antes e após a biossorção, obtidos por FRX são apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13.

A determinação de constituintes inorgânicos possibilita prever quais cátions poderão ser liberados para o meio e competir pelos sítios ativos durante o processo de biossorção do íon metálico. Pode-se observar as composições representativas dos íons de cromo, comprovando a sua presença nas partículas dos biossorventes após o processo de biossorção.

Tabela 11 - Composição química do bagaço da cana-de-açúcar avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).

Elementos	Composição dos óxidos do Bagaço de cana-de-açúcar (%)			
	<i>In natura</i>		Com tratamento térmico	
	Antes	Após	Antes	Após
Cr ₂ O ₃	-	33,2	-	58,2
SiO ₂	20,7	12,5	9,9	8,1
CaO	20,5	4,7	12,8	4,2
SO ₃	17,1	5,9	11,0	6,3
Na ₂ O	16,3	9,2	9,2	11,7
Fe ₂ O ₃	12,0	29,8	5,9	7,8
P ₂ O ₅	7,6	1,5	5,5	1,2
Al ₂ O ₃	5,9	1,4	2,1	1,7
K ₂ O	-	-	41,6	0,9
MgO	-	-	2,0	-

Tabela 12 - Composição química da casca de macaxeira avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).

Elementos	Composição dos óxidos da casca de macaxeira (%)			
	<i>In natura</i>		Com tratamento térmico	
	Antes	Após	Antes	Após
Cr ₂ O ₃	-	44,5	-	45,3
SiO ₂	8,8	6,9	13,8	6,8
CaO	32,6	11,7	30,0	15,1
SO ₃	3,1	2,2	3,1	2,9
TiO ₂	5,5	6,8	-	6,3
Fe ₂ O ₃	10,3	15,6	12,3	13,5
P ₂ O ₅	1,7	0,8	1,6	1,1
Al ₂ O ₃	5,3	3,6	5,5	3,3
K ₂ O	31,9	4,7	33,2	2,6
MgO	0,8	-	0,5	-
Na ₂ O	-	3,2		3,1

Observa-se, na Tabela 13, uma diminuição significativa dos elementos de Na, Ca, e K, presentes naturalmente no pó do mesocarpo do coco seco, indicando uma possível troca iônica entre estes elementos na superfície das partículas. Visto que a bioissorção é influenciada pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com cargas elétricas em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária bioissorvidos na superfície, os chamados de íons trocáveis (COELHO *et al.*, 2014). Observa-se, também, uma quantidade de SiO₂ que implica em um material com uma boa resistência mecânica e um teor de cinzas elevado (PINO, 2005).

Tabela 13 - Composição química do mesocarpo do coco seco avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).

Elementos	Composição dos óxidos do mesocarpo do coco seco (%)			
	<i>In natura</i>		Com tratamento térmico	
	Antes	Após	Antes	Após
Cr ₂ O ₃	-	66,3	-	59,1
SiO ₂	18,2	8,5	18,9	8,7
CaO	8,7	3,8	34,7	9,0
SO ₃	3,9	3,6	11,9	5,3
Fe ₂ O ₃	3,2	13,8	-	4,4
P ₂ O ₅	1,4	0,6	5,2	2,1
Al ₂ O ₃	4,7	1,2	4,4	2,2
K ₂ O	49,2	2,3	-	2,9
MgO	2,0	-	3,9	-
Na ₂ O	8,8	-	21,0	6,3

A análise de fluorescência de raio-x (FRX) evidenciou a ausência de cromo na composição dos bioissorventes antes da bioissorção e o aparecimento de cromo depois da bioissorção, o que comprova o fenômeno da bioissorção na superfície dos bioissorventes.

Em relação aos resultados encontrados pela análise de FRX, observa-se que, para os bioissorventes, o óxido principal obtido após bioissorção é o óxido de cromo, com percentuais de 33,2 e 58,2 %; 44,5 e 45,3%; 66,3 e 59,1%, para o bagaço de cana-de-açúcar, casca de macaxeira e mesocarpodo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico, após bioissorção do Cr(VI), respectivamente. Estes valores obtidos estão em concordância com os valores da capacidade máxima ($Q_{\text{máx}}$) de bioissorção apresentado na Tabela 9, sendo o maior valor de 0,31 mmol g⁻¹ obtido para o bioissorvente do mesocarpo do coco seco *in natura*.

A avaliação das características morfológicas dos bioissorventes *in natura* e com tratamento térmico, antes e após bioissorção do Cr(VI) são mostradas nas Figuras 34 a 36.

A Figura 34 (a), (b), (c) e (d) são dos MEV do bioissorvente do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e com tratamento térmico, antes e após bioissorção mostra que existe uma maior uniformidade após a bioissorção de íons metálicos em comparação com antes da bioissorção. Ficando evidente a partir das micrografias que o biomaterial apresenta uma estrutura mais irregular antes do metal bioissorvido.

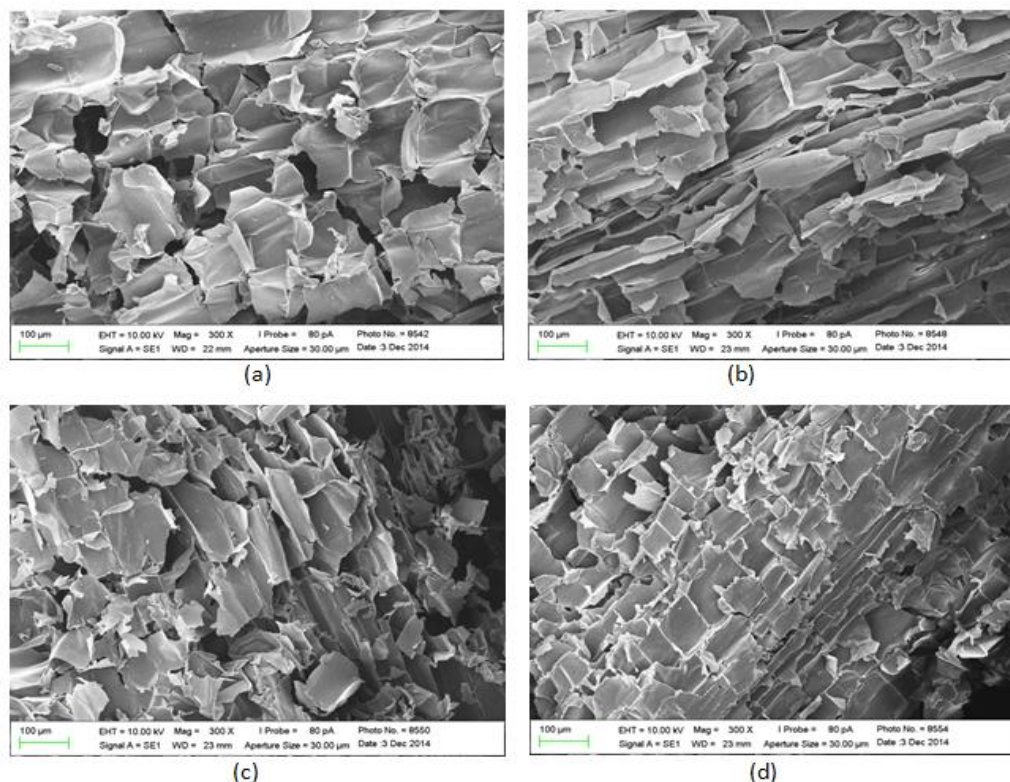


Figura 34 - Micrografia do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (a) antes da biorremediação do Cr(VI) e (b) após biorremediação do Cr(VI) e do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico (c) antes da biorremediação do Cr(VI) e (d) após biorremediação do Cr(VI).

De acordo com Ullah *et al.*(2013), os íons de Cr(VI) adsorvidos na matriz da parede celular criam um aumento na reticulação e uniformidade da superfície estrutural da biomassa. A confirmação adicional da biorremediação de íons de Cr(VI) no bagaço de cana-de-açúcar foi feita pela análise de FRX.

A Figura 35 (a), (b), (c) e (d) são dos MEV do biorremediante do resíduo da casca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico, antes e após biorremediação.

A morfologia da superfície do resíduo da biomassa da casca de macaxeira, antes e depois da biorremediação, as imagens indicam que o biorremediante tem uma superfície áspera, irregular e não-porosa, proporcionando assim uma área mediana para a interação de metal da superfície e biorremediação (SIMATE, 2014).

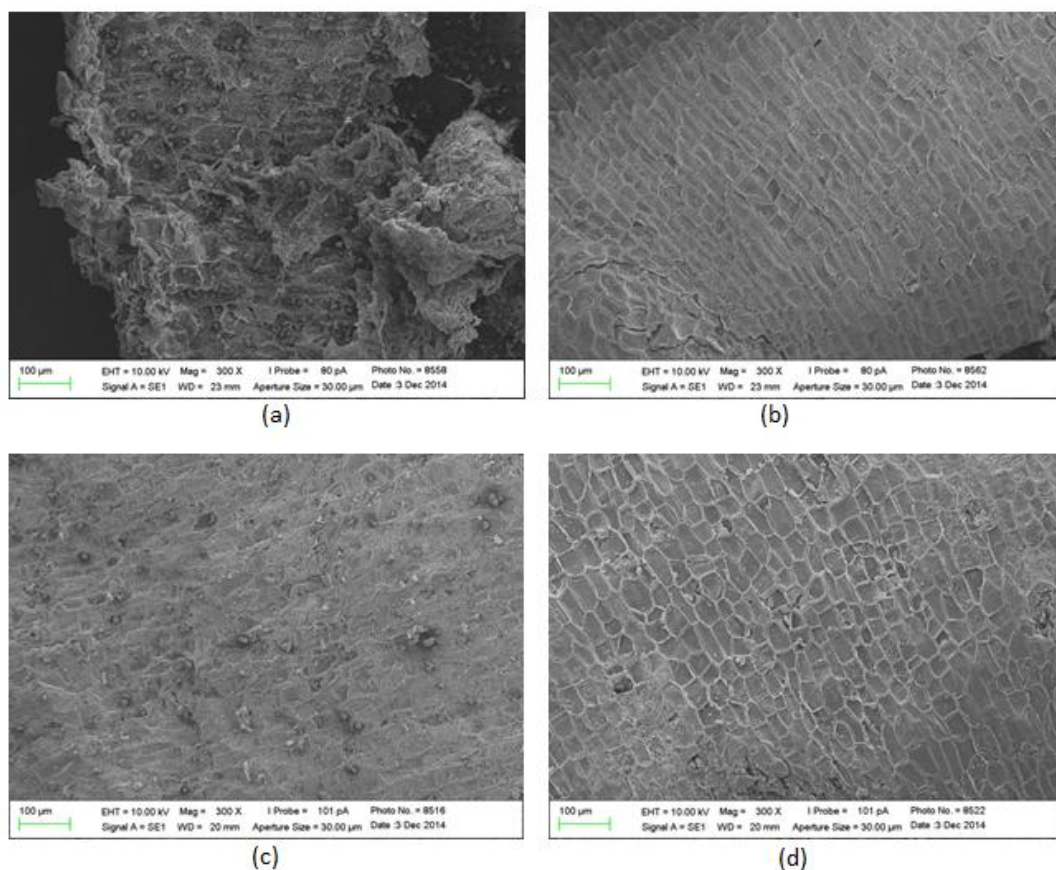


Figura 35 - Micrografia da casca de macaxeira *in natura* (a) antes bissorção do Cr(VI) e (b) após bissorção do Cr(VI), e da casca de macaxeira com tratamento térmico (c) antes bissorção do Cr(VI) e (d) após bissorção do Cr(VI).

A Figura 36 (a), (b), (c) e (d) são dos MEV do bioissorvente do mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico, antes e após bioissorção. A morfologia porosa do mesocarpo do coco seco facilita a remoção dos metais em solução aquosa, devido à sua superfície irregular permitindo a bioissorção dos metais nas diferentes partes deste material.

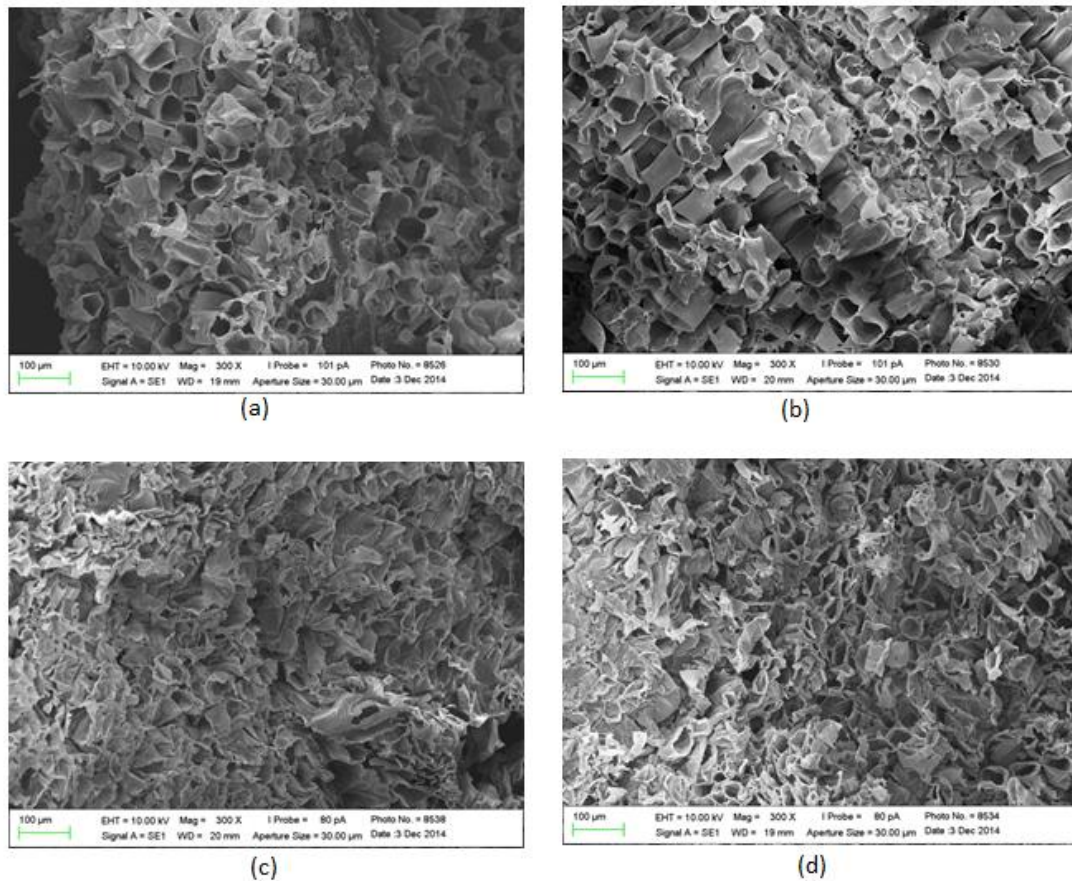


Figura 36 - Micrografia do mesocarpo do coco seco *in natura* (a) antes bisorção do Cr(VI) e (b) após bisorção do Cr(VI), e do mesocarpo do coco seco com tratamento térmico (c) antes bisorção do Cr(VI) e (d) após bisorção do Cr(VI).

Pode-se observar que aparentemente não existe uma diferença significativa na superfície das partículas carregadas com os íons metálicos, em relação à superfície do bioissorvente que não sofreu o processo de bioissorção.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo proposto, foram obtidos resultados que mostram evidências que o uso de biossorventes oriundos de resíduos da agroindústria constitui uma alternativa com potencial bastante promissor para remoção de Cr(VI) em soluções aquosas via processo de biossorção. O biossorvente *in natura* que obteve maior eficiência na remoção de Cr(VI) foi o mesocarpo do coco seco, pois a capacidade máxima ($Q_{\text{máx}}$) de biossorção foi de 0,316 mmol g⁻¹ e o bagaço de cana-de-açúcar apresentou menor remoção do metal (0,047 mmol g⁻¹).

O tratamento térmico favoreceu a capacidade de remoção de Cr(VI) no bagaço de cana-de-açúcar, provavelmente devido a mudanças que provoca nos sítios ativos existentes e ao rompimento da membrana que forma a parede celular desta biomassa expondo grupos funcionais novos. A capacidade máxima ($Q_{\text{máx}}$) de biossorção do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico foi de 0,12 mmol g⁻¹.

O pH é uma variável importante, que deve ser controlada para obter uma alta eficiência no processo de remoção. Os estudos aqui apresentados mostram que o valor de pH adequado para a remoção foi pH 2.

A aplicação dos dados obtidos experimentalmente aos modelos de biossorção de Langmuir e Freundlich mostrou que as isotermas de biossorção obtidas para o bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico e para a casaca de macaxeira *in natura* e com tratamento térmico foram satisfatórias para o modelo de Langmuir e para o mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico e o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para o modelo de Freundlich, nas condições experimentais testadas. Isto sugere a ocorrência da biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem co-existir sob as condições experimentais testadas.

A cinética do processo estudado mostrou que a biossorção do Cr(VI) é rápida com tempo de equilíbrio de 25 e 120 minutos para o mesocarpo do coco seco e bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, e demais biossorventes, respectivamente. Na cinética de biossorção do Cr(VI) pela casaca de macaxeira *in natura* satisfaz o modelo de pseudo primeira-ordem. O modelo de pseudo segunda-ordem ajusta-se aos dados experimentais do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e com tratamento térmico, o mesocarpo do coco seco *in natura* e com tratamento térmico e a casaca de macaxeira com tratamento térmico.

Na análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), verificaram-se presenças de grupos funcionais nos bioissorventes favoráveis no processo de bioissorção.

Através desses resultados foi observado que todos os materiais obtidos possuem grande potencial para serem utilizados com bioissorventes para realização de tratamento de efluentes contendo Cr(VI).

Verifica-se que os bioissorventes apresentam boas características para a bioissorção do Cr(VI), tais como pequeno tempo de equilíbrio e alta capacidade de bioissorção. Além disso, se constitui em um material bioissorvente com alta disponibilidade, baixo custo e sem pré-processamento para utilização. Portanto, é um material alternativo promissor à implementação industrial na remediação e recuperação do Cr(VI).

Diante dos resultados obtidos até o momento, caberá trabalhos futuros onde poderá ser realizado o estudo de bioissorção destes novos materiais com outros contaminantes inorgânicos em soluções aquosas e em efluentes industriais com níveis acima dos permitidos pela legislação.

Ainda como sugestões para trabalhos futuros sugerem-se modificações dos resíduos por rota ácida (tratamento com ácido cítrico e ácido clorídrico), rota básica (tratamento com hidróxido de sódio) e por incorporação de nanopartículas magnéticas nos biomateriais buscando a melhor eficiência na remoção do Cr(VI).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E.; Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, Volume 133, Pages 309–314, 2014.

AHMAD, W. A.; AHMAD, W. H. W.; KARIM, N. A.; RAJ, A. S. S.; ZAKARIA, Z. A.; Cr(VI) reduction in naturally rich growth medium and sugarcane bagasse by *Acinetobacter haemolyticus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2013.

ALBADARIN, A. B.; AL-MUHTASEB, A. H.; AL-LAQTAH, N. A.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, N. M. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. **Chemical Engineering Journal** 169 20–30, 2011.

ARULKUMAR, M.; THIRUMALAI, K.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T.; Rapid removals chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 2012.

BANDEIRA, L. F. M.; **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

BARRETO, A. C. H.; **Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na biossorção de metais**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Universidade Federal do Ceará, 2009.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E.; Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. **Volume 237**, Pages 362–371, 2014.

BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R.; GUIBAL, E.; HOCES, M. C.; MARTÍN-LARA, M. Á.; Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. **Chemical Engineering Journal**, 2012.

BIAZON, C. L.; **Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de flavours de cerveja**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

BURKS, T.; AVILA, M.; AKHTAR, F.; GÖTHELID, M.; LANSAKER, P. C.; TOPRAK, M. S.; MUHAMMED, M.; UHEIDA, A.; Studies on the adsorption of chromium(VI) onto 3-Mercaptopropionic acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2014.

CAMPOS, A. E. L.; NUNES, G. S. N.; OLIVEIRA, J. C. S.; TOSCANO, I. A. S.; Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. **Química Nova**, Vol. 32, No. 4, 960-964, 2009.

CRISPIM, S. C. L.; **Remoção de Cálcio(II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamento superficiais**. TESE (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, 2009.

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

COELHO T. C.; **Estudos de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

COLOMBO, A.; **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013.

CONCEIÇÃO, J. C.; RAMOS, V. H. S.; JESUS, E.; SILVA, A. S.; COSTA, A. W. M.; Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Chemically Modified Okra Powder. **Journal of Basic & Applied Sciences**, 2014.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K.; Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study, **Bioresource Technology**, 2012.

DO, D. D.; **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Vol. 2, London: Imperial College Press, 1998, 892 p.

ERNESTO, V. A. R. T.; **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, 2009.

FATHY, N. A.; EL-WAKEEL, S. T.; EL-LATIF, R. R. A.; Biosorption and desorption studies on chromium(VI) by novel biosorbents of raw rutin and rutin resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 3, 1137–1145, 2015.

FELIPE, F. I.; RIATO, M.; WANDALSEN, J. V.; Potencial econômico dos resíduos de mandioca provenientes de feculárias no Brasil. Sociedade Brasileira de Economia, **Administração e Sociologia Rural**, 2009.

FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C.; Estudo do Equilíbrio e Cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, 1188-1193, 2007.

GRAEBIN, G. O.; **Secagem do bagaço de cana-de-açúcar e estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

GUPTA, S.; BABU, B. V.; Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies. **Journal of Environmental Management**, 2009.

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

HAYASHI, A. M., **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. TESE (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2001.

JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; BARBOSA, R. C.; MARTINES, M. A. U.; JORGE, S. M. A.; SILVA, A. C. P.; SCHNEIDER, J. F.; CASTRO, G. R.; Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. **Applied Surface Science**, 2014.

KOBORI, C. N.; Jorge, N.; Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais; **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005.

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

KWAK, H. W.; KIM, M. K.; LEE, J. Y.; YUN, H.; KIM, M. H.; PARK, Y. H.; LEE, K. H.; Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal. **Algal Research**, 2015.

LAKSHMANRAJ, L.; GURUSAMY, A.; GOBINATH, M. B.; CHANDRAMOHAN, R.; Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

LIMA, L. K. S.; **Estudo da sorção de íons de Cr (III) utilizando a macrófita aquática Lemna Minor**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, 2011.

LUNA, F. M. T.; Estudos de adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, 2007.

MAHMOUD, M. E.; MOHAMED, R. H. A.; Biosorption and removal of Cr(VI)–Cr(III) from water by eco-friendly gelatin biosorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2014.

MARTINS, C. R.; FARIAS, R. M.; Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir na produção agrícola, **Revista da FZVA Uruguaiana**, v. 9, n. 1, p. 20-32. 2002.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A.; Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica, **Química Nova**, Vol. 31, No. 6, 1450-1454, 2008.

MELLA, B.; **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L.; Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. *Revista de Ciências Agro-Ambientais*, **Alta Floresta**, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 762-811, 2006.

MONTANHER, S. F.; **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. TESE (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Maringá, 2009.

MORATO, L. A. N.; TEIXEIRA, R. M.; Perfil e gestão da agroindústrias no semiárido sergipano. **Revista: Organização Rurais & Agroindustriais**, Lavras, volume 12, n. 3, 2010.

MOURA, K. O.; **Utilização de escamas do peixe corvina para adsorção de Cr(VI) em meio aquoso – cinética e termodinâmica por calorimetria isotérmica contínua**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, 2011.

MUNIZ, D.H.F.; OLIVEIRA-FILHO, E.C.; Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.

NASCIMENTO, R. J.; ARAÚJO, C. R.; MELO, E. A.; Atividade antioxidante de extratos de resíduo agroindustrial de goiaba (*PsidiumGuajava L.*). **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 21, n. 2, p. 209-216, abr./jun. 2010.

NGUYEN, N. V.; LEE, J.; JEONG, J.; PANDEY, B. D.; Enhancing the adsorption of chromium(VI) from the acidic chloride media using solvent impregnated resin (SIR). **Chemical Engineering Journal**, 2013.

NIEDERSBERG, C.; **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa cruz do Sul, 2012.

NUNES, M. U. C.; SANTOS, J. R.; SANTOS, T. C.; Tecnologia para Biodegradação da Casca de Coco Seco e de Outros Resíduos do Coqueiro. **Circular Técnica**, 2007.

OGATA, B. H.; **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, vol. 31, n° 6, 1296-1300, 2008.

OLIVEIRA, A. H. A.; **Remoção de Pb(II) e Cr(VI) de efluentes industriais utilizando resíduos de Ipê (*Tabeluia spp.*), Maçaranduba (*Manilkara spp.*) e Pequiá (*Caryocar spp.*).** DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Programa de pós-graduação em química, Universidade de Brasília, 2008.

PASSOS, C. G.; **Síntese, caracterização e propriedades adsorventes de sílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil.** DISSERTAÇÃO (mestrado em química) Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

PETRONI, S. L. G.; **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa.** TESE (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

PILLAI, S. S.; MULLASSERY, M. D.; FERNANDEZ, N. B.; GIRIJA, N.; GEERHA, P.; KOSHY, M.; Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2013.

PINA, F. D. S.; **Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas.** DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia do Ambiente – ramo de gestão). Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.

PINO, G. A. H., **Bioadsorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera).** DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, 2005.

PORPINO, K. K. P.; **Bioadsorção de ferro (II) por casca de caranguejo *uicides cordatus*.** DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, 2009.

RAMOS, V. H. S.; CONCEIÇÃO, J. C.; JESUS, E; MARQUES, J. J.; SILVA, A. S.; SILVA, D. C.; **Remoção de cromo hexavalente por bioadsorção usando pó de quiabo.** XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2013.

RANGABHASHIYAM, S.; SELVARAJU, N.; Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2014.

RIBEIRO, G. C.; **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni (II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrusreticulata Blanco*) como bioadsorvente**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química), Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

RIMAR, K. K. P. P.; **Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliiana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas**. TESE (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, 2013.

SALGADO-GÓMEZ, N.; MACEDO-MIRANDA, M.G.; OLGUÍM, M. T.; Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff. **Applied Clay Science**, 2014.

SANTOS, R. D. S.; COSTA, J. C. A.; SOUZA, M. H. C.; LUZ, S. N.; Gestão de resíduos em uma agroindústria canavieira no vale do são francisco: o reaproveitamento do bagaço da cana de açúcar. **IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais**, 2012.

SCHIEBER, A.; STINTZING, F. C.; Carle R.; By-products of plant food processing as a source of functional compounds – recent developments. **Trends Food SciTechnol** 12: 401-413, 2001.

SHUKLA, D.; VANKAR, P. S.; Efficient biosorption of chromium(VI) ion by dry Araucaria leaves. **Springer-Verlag**, 2012.

SILVA, A. P. O.; **Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos**. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SILVA, F. R. A.; AMARAL, S. P.; Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. **ORGANIZAÇÃO & ESTRATÉGIA**, v. 2, n. 3, p. 378-393, 2006.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S.; The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2014.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M.; SILVA, M. J. M.; LIMA, A.; Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais, **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 35, n. 3, p. 554-559, maio/jun., 2011.

ULLAH, I.; NADEEM, R.; IQBAL, M.; MANZOOR, Q.; Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, 2013.

VAGHETTI, J. C. P.; **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. TESE (Doutorado em Química). Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. J.; SILVA-FILHO, E. C.; AIROLDI, C.; Kinetics and thermodynamics

of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

VINOD, V. T. P.; SASHIDHAR, R. B.; SREEDHAR, B.; Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A carbohydrate biopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, 178, 851–860, 2010.

VIVAS, M. G.; **Utilização da espectroscopia de ressonância de plásmon de superfície na investigação das propriedades hemocompatíveis do dendrímero pamam**, DISSERTAÇÃO (Mestrado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá, 2007.

WANG, Z.; YE, C.; WANG, X.; LI, J.; Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium(VI). **Applied Surface Science**, 2013.