

BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Cd^{2+} E Pb^{2+} UTILIZANDO A BIOMASSA CASCA DE PEQUI (*Caryocar brasiliense Camb*) MODIFICADA COM ÁCIDO CÍTRICO

Jéssica Mesquita do Nascimento¹

Bruno Sampaio da Silva²

Márcia Dias Chaves²

Jorge Diniz de Oliveira¹

RESUMO

A crescente contaminação do meio ambiente é algo evidente com o avanço industrial, acarretando, com isso, a poluição dos rios e lençóis freáticos por metais potencialmente tóxicos, como o Cd^{2+} e Pb^{2+} . Uma alternativa estudada para a remoção destes metais em solução é a biossorção. A biossorção consiste num processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de biossorção da casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) na remoção de metais potencialmente tóxicos Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa bielementar. Foram realizados determinações do Ponto de Carga Zero e dos Grupos ácidos e básicos segundo a metodologia de Boehm. Os resultados demonstraram que a superfície da biomassa *in natura* apresentou Ponto de Carga Zero (PCZ) na faixa de 3.9 e a modificada na faixa de 3.4. A modificação da superfície da biomassa com ácido cítrico provocou um acréscimo de grupos (carboxílicos e lactônicos), e a quantidade de grupos básicos também sofreu um acréscimo na biomassa modificada. Os resultados obtidos demonstraram uma boa capacidade e eficiência de biossorção da casca de Pequi para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Palavras-chave: metais potencialmente tóxicos; biossorvente; casca de Pequi; contaminação

ABSTRACT

Biosorption of Cd^{2+} e Pb^{2+} ions utilizing the pequi bark biomass (*Caryocar brasiliense Camb*) modified with citric acid. The increasing contamination of the environment is something evident with the industrial advancement, thus bringing about the pollution of rivers and aquifers potentially toxic metals such as Cd^{2+} and Pb^{2+} . A study for the removal of these metals in solution alternative is biosorption. Biosorption process consists of an adsorption regarding the passive binding of metal ions by live or dead biomass. This study aims to assess the potential for bioremediation of the Pequi bark (*Caryocar brasiliense Camb*)

¹ Professor do Depto. de Química e Biologia do Centro de Estudos Superiores de Imperatriz, Universidade Estadual do Maranhão - CESI/UEMA, São Luís – MA, Brasil. E-mail para correspondência: jessicanascimento14@hotmail.com

² Curso de Licenciatura em Ciências com habilitação em Química, Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, São Luís – MA, Brasil.

in the removal of potentially toxic metals Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous bielementar solution. Determinations Load Point Zero, and acidic and basic groups were performed according to the Boehm method. The results showed that the surface of the biomass introduced in nature point of zero charge (PZC) in the range of 3.9 and 3.4 adjusted in the range of modification of the surface of the biomass with citric acid caused an increase of groups (carboxylic and lactônicos), and the amount of basic groups also experienced an increase in the modified biomass. The results showed a good capacity and efficiency of biosorption of Pequi bark for the ions Cd^{2+} and Pb^{2+} .

Keywords: Potentially toxic metals; Biosorbent; Pequi bark; Contamination

INTRODUÇÃO

A contaminação dos ecossistemas por compostos químicos industriais é um dos principais problemas enfrentados pela humanidade atualmente (Alcântara, 2011). Consequentemente, quando lançados em sistemas aquáticos, sem nenhum tratamento adequado, os metais potencialmente tóxicos como os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} podem contaminar o solo, subsolo, e os lençóis freáticos (Moraes, 2011).

Uma alternativa bastante utilizada na remoção de metais potencialmente tóxicos de águas residuais de processos industriais são os métodos convencionais de tratamento físico-químico: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização. Entretanto, estes métodos são bastante onerosos e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação (Magro *et al.*, 2013). Um método bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais potencialmente tóxicos em solução aquosa é a biossorção (Cechetti, 2010).

A utilização de biomassas para a biossorção de metais potencialmente tóxicos cresceu em função do seu desempenho e baixo custo apresentados (Nascimento e Oliveira, 2014). O processo de separação por biossorção, comparado aos métodos convencionais, possui reconhecidas vantagens (Cechetti, 2010). Na literatura, existem diversas biomassas que possuem boas capacidades biossortivas. Orsoletta (2013) aponta o bagaço da cana de açúcar como um eficiente biossorvente.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial do processo de biossorção da biomassa casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) na remoção dos metais potencialmente tóxicos Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa bielementar.

MATERIAL E MÉTODOS

Toda vidraria e recipientes para armazenamento de soluções utilizados durante o experimento foram lavados com detergente, água destilada, solução de ácido nítrico e enxaguados com água deionizada. Os reagentes utilizados foram de grau analítico P.A., as soluções de cádmio e chumbo foram preparadas a partir dos sais cádmio (II) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Vetec) e chumbo (II) $Pb(NO_3)_2$ (Vetec). As soluções de cádmio e chumbo foram padronizadas com Na_2EDTA 0,1 mol L^{-1} . A acidificação das soluções contendo íons de cádmio e de chumbo foram realizadas utilizando ácido cítrico (Vetec).

Aquisição da Biomassa Casca de Pequi

As amostras de Pequi foram adquiridas em feiras e nos mercados da cidade de Imperatriz - MA, e, posteriormente, foram retirados os frutos. As cascas foram submetidas à secagem à temperatura ambiente, levadas à estufa de circulação de ar por 24 horas à temperatura de 40° C. Em seguida, trituradas em liquidificador para obtenção do pó. A biomassa foi peneirada em peneira (de 0,045 mm) e armazenada para posterior análise.

Preparação do Material Biossorvente Modificado

A casca de Pequi *in natura* foi modificada de acordo com a seguinte proporção: um grama da biomassa foi reagido separadamente com 20 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH. A mistura foi agitada por 2 h e o líquido foi descartado. A casca de Pequi foi, então, lavada com água deionizada repetidas vezes e seca a 55 °C, durante 24 h.

Adicionou-se ácido cítrico a 1, 2 mol L⁻¹ na proporção de 8,3 mL de solução por grama de material biossorvente. A mistura foi agitada durante 30 minutos e o líquido foi descartado. O material foi seco à temperatura de 55 °C por um tempo de 24 h. Decorrido esse tempo de secagem, a temperatura foi aumentada para 120°C e mantida durante 90 min. O material foi retirado, lavado com água deionizada (60-80 °C) repetidas vezes e seco a 55 °C, por 24 h.

Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero (PCZ), definido como o pH em que a superfície da biomassa possui carga neutra, foi determinado com o intuito de se verificar a partir de que pH a superfície do biossorvente muda predominantemente de positiva para negativa. A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ foi descrita por Regalbutto *et al.* (2004).

O procedimento consistiu na adição de 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1 a 12) e determinado o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 mol L⁻¹ e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹, já que ambos os reagentes possuíram atividade próxima a sua concentração.

Determinação de Grupos na Superfície de Biomassas pelo Método de Boehm

Determinação de grupos básicos:

A determinação de grupos básicos na superfície da biomassa casca de Pequi foi realizada segundo a metodologia de Boehm. Aproximadamente 0,5 g das biomassas foram transferidas para um erlenmeyer de 250 mL. Foram acrescentados 50 mL de solução de HCl a 0,1 mol L⁻¹. O erlenmeyer foi fechado com filme plástico e submetido à agitação em banho agitador à temperatura ambiente durante 24 horas.

Decorrido o tempo de agitação, a mistura foi filtrada e retirada uma alíquota de 10 mL do filtrado para titular com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e fenolftaleína como indicador, sendo que todas as determinações foram feitas com três repetições. A quantidade de grupos foi calculada pela equação 1:

$$\text{mEq} = \frac{V_t \times V_b \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (1)$$

Sendo:

V_b e V_{am} = Volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação do branco e das amostras, respectivamente (mL).

V_t = Volume da solução de HCl usada na experiência de bioissorção (mL).

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado tomado para titulação (mL).

Determinação de grupos ácidos:

A determinação de grupos ácidos foi realizada segundo a metodologia de Boehm. Três amostras de 0,5 g de biomassa foram pesadas e transferidas para erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de solução padrão de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio e carbonato de sódio, respectivamente, tendo concentração de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e submetidos à agitação em banho agitador à temperatura ambiente durante 24 horas.

Decorrido o tempo de agitação, a mistura foi filtrada e retirada uma alíquota de 10 mL do filtrado que continha excesso de HCl padronizado para que fossem tituladas com solução padronizada de NaOH e fenolftaleína como indicador. Todas as determinações foram feitas com três repetições.

No caso das amostras com carbonato e bicarbonato, à alíquota de 10 mL do filtrado foi acrescentado de 15 e 20 mL, respectivamente, de solução padronizada de HCl. As amostras que continham bicarbonato e carbonato foram aquecidas e resfriadas à temperatura ambiente e, após o resfriamento, foram tituladas com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹. As quantidades de grupos ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos foram calculadas segundo as equações 2 a 4, (Guimarães, 2006).

$$G_C = V_{\text{bicarbonato de sódio}} \quad (2)$$

$$G_L = V_{\text{carbonato de sódio}} - V_{\text{bicarbonato de sódio}} \quad (3)$$

$$G_F = V_{\text{hidróxido de sódio}} - V_{\text{carbonato de sódio}} \quad (4)$$

Onde:

G_C = Grupos carboxílicos

G_L = Grupos lactônicos

G_F = Grupos fenólicos

V = Volume gasto na titulação

Experimentos de Bioissorção

Os experimentos de bioissorção foram realizados segundo ensaios descontínuos sob agitação em

mesa agitadora, mais conhecida como batelada (batch). Uma porção da biomassa foi colocada em contato com o meio líquido contendo íons metálicos de Cd²⁺ e Pb²⁺ sob agitação, durante intervalos de tempos. Decorrido o tempo de contato, as suspensões foram filtradas com o auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm. As concentrações residuais foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Todos os experimentos de bioissorção foram realizados em três repetições e à temperatura ambiente (28± 30°C).

Capacidade de Bioissorção do Bioissorvente *in Natura* e Modificado

Os experimentos que estimaram a capacidade de bioissorção do material modificado e *in natura* foram realizados com três repetições. Em erlenmeyer contendo 0, 3 g do material e 20 mL de solução sintética mista (Cd²⁺ e Pb²⁺), em uma concentração de 25 mg L⁻¹ em pH 5, foram mantidos sob agitação em uma mesa agitadora órbita e sob rotação de 20 rpm à temperatura ambiente (± 28° C) durante 12 horas. Decorrido o tempo de contato, as suspensões foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm.

A capacidade de bioissorção do bioissorvente, q (mg do metalpor kg⁻¹ do bioissorvente), foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos de bioissorção, usando-se a equação 5 (Moreira *et al.*, 2009). A eficiência de remoção do bioissorvente foi determinada através da percentagem de remoção do adsorvato, de acordo com a equação 6 (Porpino, 2009).

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (5)$$

$$E = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

q = capacidade de bioissorção em (mgkg⁻¹)

E = eficiência de bioissorção em (%)

C_i = concentração inicial de íons metálicos em (mg L⁻¹)

C_e = concentração final dos íons metálicos em (mg L⁻¹)

m = massa do bioissorvente em (g)

V = volume da solução em (L)

Influência da Concentração na Remoção de Cd²⁺ e Pb²⁺

Neste experimento, foram preparadas soluções com concentrações de 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 mg L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺ respectivamente. Para cada g de amostra, foram adicionados 25 mL de solução bielemtar de íons Cd²⁺ e Pb²⁺. As misturas foram mantidas sob agitação durante 240 minutos, sendo posteriormente filtradas. O teor de metais foi determinado por leitura direta (FAAS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ponto de Carga Zero

Na figura 1, está representado o PCZ do biossorvente casca de Pequi *in natura*. Uma caracterização da superfície da biomassa extremamente importante para materiais biossorbentes é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Segundo Deolin *et al.* (2013), este parâmetro indica o valor da faixa de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula. Segundo Silva *et al.* (2010), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar a faixa de pH ideal, porque, dependendo do pH da solução, a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro.

De acordo com este estudo, observa-se que o PCZ da biomassa consistiu a faixa de 3.9, ou seja, nesta faixa de pH, a superfície da biomassa *in natura* em estudo não possui cargas, sendo, portanto, de caráter neutro. Isso acaba evidenciando que quando as faixas de pH estão abaixo de 3.9 a biossorção é predominante de cargas negativas e acima do pH 3.9 a biossorção é predominante de cargas positivas.

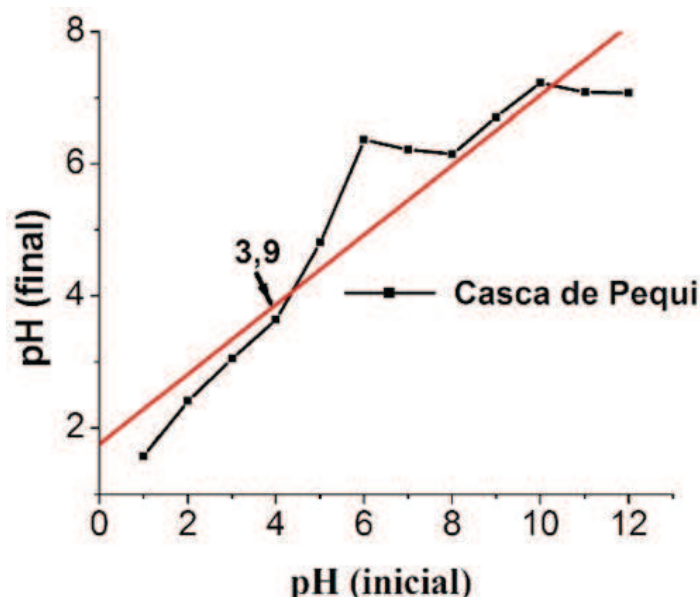


Figura 1. Estudo referente ao Ponto de Carga Zero da casca de Pequi *in natura*.

Na figura 2, está representado, em relação ao biossorvente casca de Pequi modificada com ácido cítrico, o seu respectivo Ponto de Carga Zero (PCZ). De acordo com este estudo, observa-se que o PCZ da biomassa consistiu a faixa de 3.4, portanto, é o pH em que a superfície da biomassa casca de Pequi modificada possui carga neutra, evidenciando que, quando as faixas de pH estão abaixo de 3.4, a biossorção é predominante de cargas negativas e, quando estão acima do pH 3.4, a biossorção é predominante de cargas positivas.

A partir dos ensaios realizados e apresentados nas figuras 1 e 2, observa-se que o tratamento com solução de ácido cítrico diminuiu o PCZ em cinco unidades de pH, passando de 3.9 para 3.4 e, assim, aumentando a faixa em que o pH deveria melhor interagir com cátions.

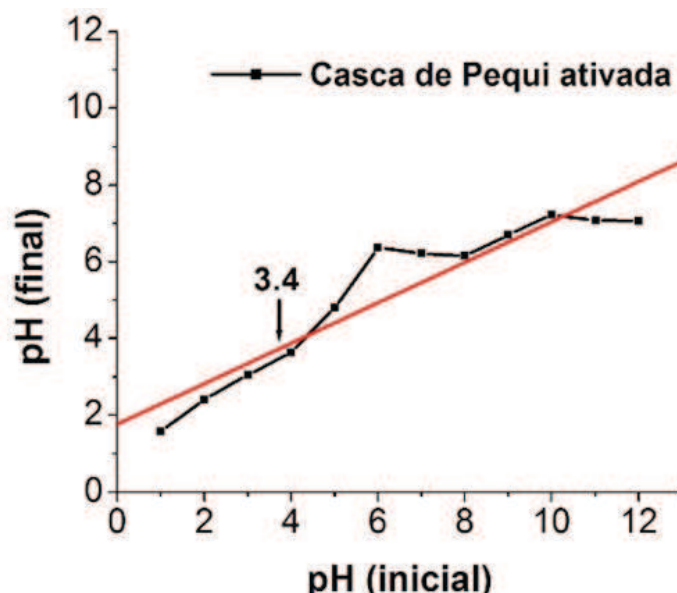


Figura 2. Estudo referente ao Ponto de Carga Zero da casca de Pequi modificada.

Estudo Referente à Quantidade de Grupos Básicos

Na tabela 1, está representada a quantidade de grupos básicos encontrados no biossorvente casca de Pequi em mEq g⁻¹. Os resultados demonstraram que a casca de Pequi modificada apresentou maior número de grupos básicos em sua superfície do que a casca de Pequi *in natura*. Esse elevado número de grupos básicos pode ser justificado pelo tratamento da biomassa, pois se adiciona NaOH no processo de ativação. Portanto, pode-se inferir que a superfície da biomassa, em contato com a solução padronizada de NaOH, incorporou grupos básicos na sua superfície.

Os valores obtidos neste trabalho foram superiores àqueles apresentados na superfície do carvão ativado estudados por Guimarães (2006), no qual encontrou aproximadamente 0,7mEq g⁻¹. Observa-se que esse valor ficou bem abaixo do encontrado para a biomassa casca de Pequi *in natura*, que apresentou quantidades desses grupos de 22,17 mEq g⁻¹.

Tabela 1. Quantidade de grupos básicos presentes na biomassa.

Grupos(mEq g ⁻¹)	Pequi modificado	Pequi <i>in natura</i>
Básicos	218,50	22,17

Estudo Referente à Quantidade de Grupos Ácidos

Na tabela 2, estão representados, os valores encontrados referentes à quantidade de grupos ácidos presentes na biomassa em estudo. Os resultados demonstram que a casca de Pequi possui grupos carboxílicos em sua superfície, sendo o maior número encontrado na biomassa tratada com ácido cítrico, pois o objetivo desde tratamento era aumentar a quantidade desses grupos na superfície do biossorvente em estudo.

Em relação aos grupos lactônicos, apenas a casca de Pequi modificada apresentou estes grupos em sua superfície. Esse resultado permite inferir que, na biomassa *in natura*, estes grupos estavam abaixo do

limite de detecção. Quanto aos grupos fenólicos, não foram detectados pelo método de Boehm.

A não identificação dos grupos lactônicos e fenólicos na biomassa utilizada neste estudo e nas condições trabalhadas poderiam estar relacionados à inferência proposta por Francischetti (2010) em seus estudos com amostras de carvão ativado. A pouca ou nenhuma presença de grupos na superfície do material bioissorvente pode estar relacionada ao método de Boehm, que talvez não tenha sido capaz de caracterizar ou detectar todos os grupos ácidos na superfície da biomassa.

Tabela 2. Grupos ácidos presentes no bioissorvente em estudo.

Grupos(mEq g ⁻¹)	Pequi modificado	Pequi <i>in natura</i>
Carboxílicos	715,77	345,17
Lactônicos	698,64	*
Fenólicos	*	*

* Abaixo do limite de detecção.

Capacidade de Bioissorção

Na tabela 3, estão representados os valores encontrados para a capacidade de bioissorção da biomassa casca de Pequi modificada e *in natura*. Segundo Rodrigues *et al.* (2006), a introdução de grupos carboxilatos na superfície da biomassa aumenta a capacidade adsorptiva do material adsorvente. No entanto, observa-se neste estudo que o tratamento com ácido cítrico não influenciou a capacidade de bioissorção.

De acordo com a tabela 3, observa-se que capacidade de bioissorção dos íons Pb²⁺ foi superior à capacidade de bioissorção do íon Cd²⁺. Esse comportamento pode indicar uma adsorção preferencial do íon chumbo em relação ao íon cádmio nas condições estudadas. Esses resultados possibilitaram a discussão a respeito dos diferentes fatores que podem influenciar na adsorção, como o pH, dosagem de biomassa e granulometria, analisando-os com maior precisão.

Comparando os resultados obtidos na biomassa *in natura* com os dados encontrados por Duarte *et al.* (2014), os seus resultados apontaram que a capacidade bioissorptiva de *Eichhorniacrassipes* (aguapé) demonstrou que, em relação às espécies metálicas Cu, Ni, Cd, Pb e Zn, o íon Cd²⁺ foi o melhor sorvido, sendo a capacidade na faixa de 2,1mg kg⁻¹. Para a espécie metálica Pb²⁺, situou-se na faixa de 2,0 mg kg⁻¹.

No seu estudo com a biomassa de *Saprolegnia subterrânea* e *Pythium torulosum*, Souza *et al.* (2008) encontraram o mais elevado índice de bioissorção do íon Cd²⁺ na faixa de 0,00675 mg kg⁻¹. Observou-se que as capacidades bioissorptivas evidenciadas por Duarte *et al.* (2004) e Souza *et al.* (2008) ficaram abaixo das capacidades bioissorptivas encontradas com as biomassas neste estudo para o íon Cd²⁺ e Pb²⁺.

Tabela 3. Capacidade de bioissorção referente aos íons Cd²⁺ e Pb²⁺.

Capacidade (mg kg ⁻¹)	Casca de Pequi modificada	Casca de Pequi <i>in natura</i>
Cd²⁺	47,8	60,6
Pb²⁺	116,4	124,1

Estudo referente à concentração da solução de íons Cd²⁺ e Pb²⁺

Na figura 3, está representada a capacidade de bioissorção referente ao íon Cd²⁺ para o bioissorvente casca de Pequi em relação ao estudo da concentração da solução bioelementar. Os resultados demonstram que as biomassas modificada e *in natura* apresentaram comportamento de capacidades de bioissorção semelhantes, sendo que, a partir da concentração de 5 mg L⁻¹, houve um aumento na capacidade de bioissorção da biomassa. Contudo, na concentração de 15 mg L⁻¹, observou-se uma queda na capacidade, sendo que, posteriormente, atingiu o equilíbrio de bioissorção a partir da concentração de 20 mg L⁻¹.

Souza *et al.* (2008), nos seus estudos de bioissorção utilizando as biomassas de *Saprolegnia subterranea* e *Pythium torulosum* em relação aos íons cobre, manganês e cádmio, constataram que as biomassas possuíam melhor capacidade de bioissorção em concentrações elevadas das espécies metálicas. Esse comportamento não foi observado para o Cd²⁺ na biomassa casca de Pequi.

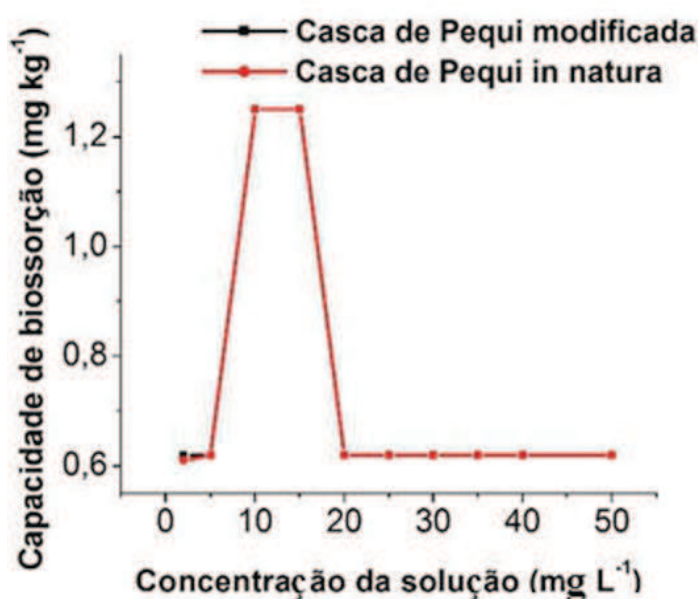


Figura 3. Capacidade de bioissorção referente ao íon Cd²⁺.

Na figura 4, está representada a eficiência de bioissorção referente ao íon Cd²⁺ para o bioissorvente casca de Pequi em relação ao estudo da concentração da solução bioelementar. A biomassa *in natura*, na menor concentração de metais trabalhados, apresentou uma eficiência de bioissorção abaixo de 98 %, sendo que a modificada na mesma concentração apresentou eficiência acima de 99 %. As biomassas atingem o equilíbrio de bioissorção a partir da concentração de 10 mg L⁻¹.

Souza *et al.* (2008), nos seus estudos de bioissorção utilizando as biomassas de *Saprolegnia subterranea* e *Pythium torulosum* em relação aos íons cobre, manganês e cádmio, constataram que as biomassas possuíam melhor eficiência de bioissorção nas concentrações iniciais das espécies metálicas, sendo a melhor eficiência de bioissorção para o íon Cd²⁺ de aproximadamente 42%, resultado oposto ao encontrado nesse trabalho.

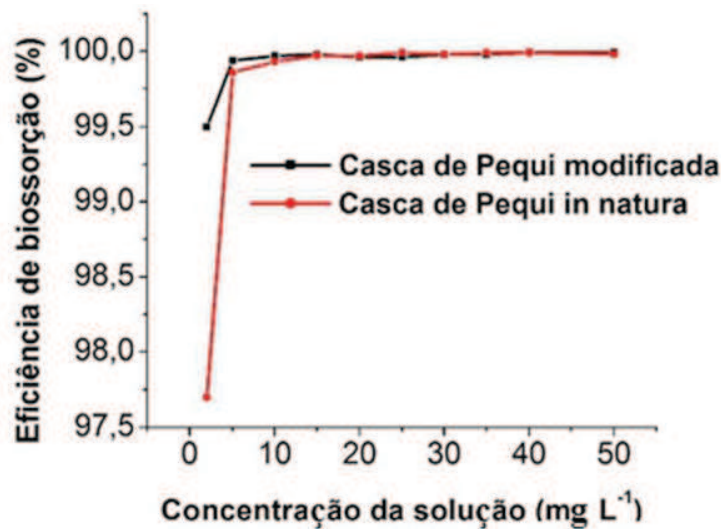


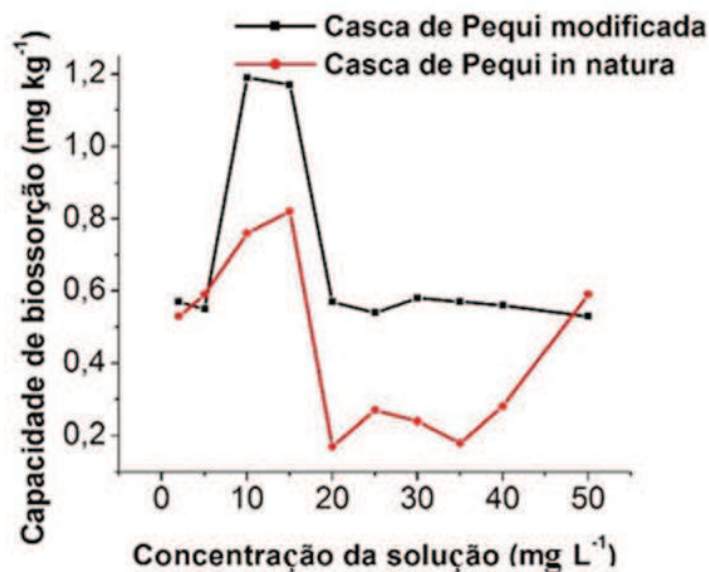
Figura 4. Eficiência de bioadsorção referente ao íon Cd²⁺.

Na figura 5, está representada a capacidade de bioadsorção referente ao íon Pb²⁺ para o bioadsorvente no estudo da capacidade de bioadsorção referente à concentração da solução dos íons. Observa-se que as melhores capacidades de bioadsorção encontram-se em concentrações entre 10 e 20 mg L⁻¹ para casca de Pequi modificada e, para *in natura*, em 10 mg L⁻¹.

A modificação da superfície da biomassa com ácido cítrico influenciou a bioadsorção de íons Pb²⁺, pois as melhores capacidades foram encontradas na biomassa modificada, enquanto que a melhor capacidade encontrada para a biomassa *in natura* foi de aproximadamente 8 mg kg⁻¹ na concentração de 15 mg L⁻¹.

A casca de Pequi apresentou um comportamento diferente àquele observado por Araújo (2011) em seu estudo com a biomassa de macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. Para o íon Pb²⁺, constatou que as melhores capacidades de bioadsorção (aproximadamente de 0,0648 mg kg⁻¹) foram encontradas nas concentrações mais elevadas de chumbo trabalhadas que foram de 60 a 120 mg L⁻¹.

Figura 5. Capacidade de bioadsorção referente ao íon Pb²⁺.



Na figura 6, está representada a eficiência de bioissorção referente ao íon Pb²⁺ para o bioissorvente. Os resultados demonstram que a biomassa modificada apresentou eficiência de bioissorção em todas as concentrações de metais trabalhadas acima de 80%. Entretanto, a biomassa *in natura* apresentou um decréscimo acentuado na eficiência de bioissorção a partir da concentração de 5 mg L⁻¹, sendo que apresentou um aumento a partir da concentração de 40 mg L⁻¹.

Portanto, para obter maior eficiência na bioissorção de Pb²⁺ nas condições estudadas, é necessário manter a concentração alta dos íons Pb²⁺. Os estudos de Bueno *et al.* (2009) evidenciaram que, para a biomassa de *R. opacuso*, o aumento da concentração de íons Pb (II) em solução aquosa provocou um aumento na adsorção desse íon.

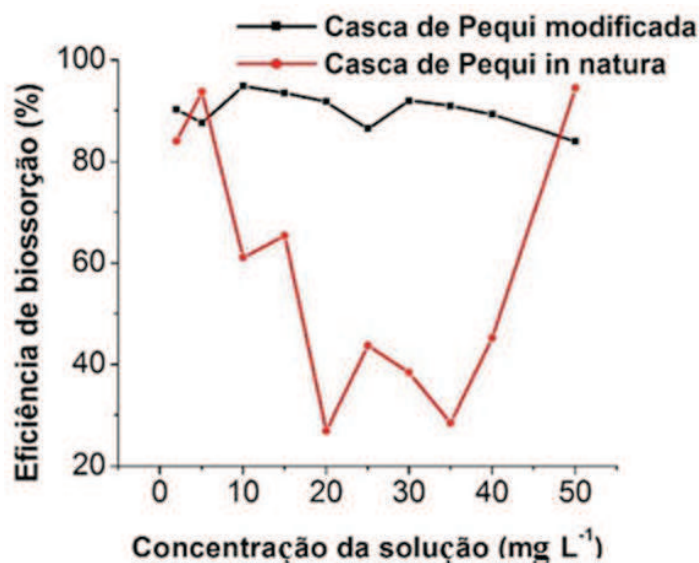


Figura 6. Eficiência de bioissorção referente ao íon Pb²⁺.

Nos ensaios de bioissorção com solução bielementar, com os resultados obtidos com concentração inicial de íons chumbo e cádmio, nas condições trabalhadas, o comportamento observado para capacidade de bioissorção da biomassa pode ser explicado pelo fato das espécies metálicas estarem competindo entre si por sítios ativos da superfície da biomassa.

Outra hipótese é a saturação dos sítios ativos nas concentrações iniciais de íons Cd²⁺ e Pb²⁺, ou pelo contato entre a solução e biomassa de casca de Pequi não ter sido tão efetivo. A capacidade de bioissorção do íon Pb²⁺, comparada ao íon Cd²⁺, apresentou melhores valores de bioissorção.

A casca de Pequi, em relação ao estudo da concentração da solução de íons Cd²⁺ e Pb²⁺, demonstrou que a maior eficiência de bioissorção pode ser expressa na seguinte ordem crescente: Pequi modificado > Pequi *in natura*.

CONCLUSÕES

O estudo do Ponto de Carga Zero (PCZ) evidenciou que a biomassa *in natura* apresentou o PCZ na faixa de 3.9 e a biomassa ativada na faixa de 3.4. O estudo dos grupos básicos demonstrou que a biomassa

modificada apresentou uma maior quantidade de grupos básicos em sua superfície do que a *in natura*, e isso pode ser justificado pelo processo de ativação realizado com a biomassa, pois se acrescenta NaOH.

O estudo referente aos grupos ácidos evidenciou que tanto o Pequi modificado como o *in natura* possuem grupos carboxílicos em sua superfície, sendo que o maior número de grupos carboxílicos foi encontrado, como já se esperava, na biomassa modificada com ácido cítrico, pois este tratamento favoreceu a presença desses grupos.

Os resultados mostram que a casca de Pequi possui uma boa capacidade de biossorção referente aos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Entretanto, observa-se que o Pb^{2+} apresentou melhor capacidade de biossorção do que o Cd^{2+} .

O estudo da concentração da solução de metais em análise demonstrou que o Cd^{2+} apresentou melhor eficiência e capacidade de biossorção do que o íon Pb^{2+} , apresentando, em algumas concentrações, eficiência de 99,9%.

A comparação do processo de biossorção em relação aos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} demonstrou que o íon Cd^{2+} deteve melhor capacidade e eficiência em relação ao Pb^{2+} . A análise dos estudos demonstrou que o ativamento com ácido cítrico influenciou o processo de biossorção, sendo que, em alguns estudos, a capacidade e a eficiência das biomassas *in natura* superaram as das biomassas ativadas. Os resultados mostram que o processo de biossorção, visando o tratamento de resíduos aquosos contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} , é bastante promissor.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, A. J. O. *et al.* 2011. Teores de As, Cd, Pb, Cr e Ni e atributos de fertilidade de argissolo amarelo distrófico usado como lixão no município de Cáceres, estado de Mato Grosso. **Revista Brasileira de Geociências**, 41(3):539-548.
- ARAÚJO, R. R. L. 2011. **Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizado a macrófita aquática *Eichhornia crassipes***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba – PR, 105p.
- BUENO, B. M. *et al.* 2009. Remoção de Pb (II) de soluções aquosas por Biossorção em *R. opacus*. **Revista Escola de Minas**, 62(4):487-494.
- CECHETTI, R. *et al.* 2010. Utilização de adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes têxteis. In: II ENDICT, 2010, Toledo, PR. p. 46-49.
- DEOLIN, M. H. S. *et al.* 2013. Obtenção do Ponto de Carga Zero de materiais adsorventes. In: VIII EPCC, 2013, Maringá, PR. p. 1-4.
- DUARTE, J. G. C. *et al.* 2014. Biossorção de Cu (II), Ni (II), Cd (II), Pb (II) e Zn (II) por *Eichhornia-*

crassipes (aguapé). Disponível em: <<http://www.sec.s bq.org.br/30ra/resumos/T0738-1.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2014.

FRANCISCHETTI, J. 2010. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. Tese (Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília - UNB, Brasília - DF, 182p.

GUIMARÃES, I. S., 2006. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, 63p.

MAGRO, C. D. *et al.* 2013. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga (*Spirulina platensis*). **Química Nova**, **36**(8):1139-1145.

MORAES, G. M.; MORTATTI, J.; LOPES, R. A. 2011. Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). **Revista Brasileira de Geociências**, **41**(3):463-467.

MOREIRA, S. A. *et al.* 2009. Remoção em soluções aquosas usando bagaço de caju. **Química Nova**, **32**(7):1717-1722.

NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D. 2014. Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e orelha de pau (*Pycnoporussanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero. **Revista de Química Industrial**, **742**(1):24-28.

ORSOLETTA, G. D. 2013. **Adsorção de corante têxtil vermelho reativo 5G utilizando bagaço de cana de açúcar como biossorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Curitiba – PR, 47p.

PORPINO, K. K. P. 2009. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, 90p.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. 2004. “**The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**”. Disponível em: <http://www.uic.edu/labs/AMReL/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2014.

RODRIGUES, R. F. *et al.* 2006. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, **11**(1):21-26.

SILVA, F. M. *et al.* 2010. Adsorção do corante têxtil azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa* sp.). **Caderno de Pesquisa – UFMA**, **17**(3):71-77.

SOUZA, J. I. *et al.* 2008. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterrânea* (Dissmann) R. L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). **Acta bot. Bras.**, **22**(1):217-223.