



Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados

Naiza V. Boas¹, Juliana Casarin¹, Josiane Caetano², Affonso C. Gonçalves Junior³, César R. T. Tarley⁴ & Douglas C. Dragunski¹

RESUMO

Objetivou-se, neste trabalho, analisar a eficiência de resíduos de macadâmia (mesocarpo e endocarpo) com e sem modificações químicas na biossorção de íons cobre II. As modificações químicas no biossorvente foram realizadas com hidróxido de sódio (NaOH) e com NaOH mais ácido cítrico e comprovadas por espectroscopia na região do infravermelho, pela presença dos picos em 1710 e 1420 cm^{-1} como também pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) observando-se aumento da rugosidade na superfície. Os melhores resultados de biossorção foram para o mesocarpo modificado com NaOH, em pH igual a 5. O tempo de equilíbrio adsorvente-adsorbato foi de 140 min; além disto, o sistema seguiu um modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a capacidade máxima de biossorção foi de 28,82 mg g^{-1} . As isotermas para os resíduos modificados com NaOH seguiram o modelo de Langmuir e as modificadas com ácido se ajustaram ao modelo de Freundlich. Constatou-se que o processo de biossorção foi espontâneo energeticamente devido aos valores negativos para a energia de Gibbs. Comprovou-se, então, que o adsorvente possui alta capacidade de desorção; assim, este material poderá ser novamente reutilizado; portanto, este resíduo poderá, futuramente equipar, filtros para remoção de Cu^{2+} .

Palavras-chave: biossorção, metais, casca, resíduo

Biosorption of copper using the mesocarp and endocarp of natural and chemically treated macadamia

ABSTRACT

The objective was to analyze the efficiency of macadamia waste with and without chemical changes in biosorption of copper II (Cu^{2+}). The chemical changes in the biosorbent with sodium hydroxide (NaOH) and with NaOH and citric acid were evidenced by infrared spectroscopy by the appearance of peaks in 1710 and 1420 cm^{-1} and by scanning electron microscopy, observed an increase of roughness on the surface. The best results of the adsorption were observed in mesocarp modified with NaOH, in pH equal to 5. An equilibrium time adsorbent - adsorbate was 140 min, in addition, the system followed a kinetic model of pseudo-second order and the maximum adsorption capacity was 28.82 mg g^{-1} . The isotherms for the residues modified with NaOH followed the Langmuir model and the modified with acid were adjusted to the Freundlich model. It was found that the adsorption process was energetically spontaneous due to negative values for the Gibbs energy and the adsorbent has a high capacity of desorption, so this material can be reused. Therefore, this residue is an excellent material to equip future filters for removal of copper II.

Key words: biosorption, metal, shell, waste

¹ UNIPAR. Praça Mascarenhas de Moraes, CEP 87502-210, Umuarama, PR. Fone: (44) 3621-2828. E-mail: naizavilasboas@hotmail.com; juh_casarin@hotmail.com; dcdragunski@unipar.br

² Centro de Engenharias e Ciências Exatas/UNIOESTE. CEP 85903-000, Toledo, PR. Fone: (45) 3379-7142. E-mail: caetanojosi@gmail.com

³ CCA/UNIOESTE, Campus de Marechal Cândido Rondon, Rua Pernambuco, 1777, Centro, CEP 85960-000, Marechal Cândido Rondon, PR. Fone: (45) 3284-7924. E-mail: affonso133@hotmail.com

⁴ Departamento de Química/UEL. Rodovia Celso Garcia Cid | Pr 445, Km 380, Campus Universitário, C. P. 6001, CEP 86050-482, Londrina, PR. Fone: (43) 3371-4000, Ramal 4811. E-mail: ctarleyquim@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

Problemas ambientais estão se tornando cada vez mais frequentes e críticos devido sobretudo ao aumento populacional e industrial. Um dos recursos naturais que vêm sofrendo grande impacto é o hídrico que, apesar de ser um recurso renovável, pode tornar-se escasso em razão do desperdício e da contaminação. Dentre os principais contaminantes se encontram os íons metálicos (Kunz et al., 2002). Esses íons podem, em elevadas concentrações, tornar-se tóxicos ao meio ambiente e conseqüentemente aos seres humanos. Dentre esses íons metálicos o íon cobre pode ser encontrado com frequência, em virtude da sua vasta utilização (Dube et al., 2000).

A intoxicação aguda deste íon pode causar danos ao fígado, rins, irritação no sistema respiratório superior, perturbação gastrointestinal, vômito e dermatite de contato. Além disso, a bioacumulação do íon cobre em seres humanos pode gerar, eventualmente, efeitos cancerígenos e mutagênicos (Alvares et al., 2001). O limite máximo permitido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente deste íon em efluentes, é de 1,0 mg L⁻¹ (CONAMA, 2011).

Desta forma, têm surgido vários métodos para o tratamento de efluentes sendo os mais convencionais: troca iônica, precipitação, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização e filtração. Apesar de sua eficiência esses métodos se tornam quase sempre restritos devido à sua inviabilidade econômica ou ao tempo de tratamento (Romera et al., 2007; Sousa et al., 2007; Karnitz et al., 2009; 2010).

Assim, um método alternativo e muito eficaz é a biossorção (Sousa et al., 2007) haja vista que se trata de um fenômeno que ocorre na superfície, em que determinado elemento ou substância se acumula na camada externa do adsorvente, sendo este proveniente de biomassas agrícolas, fungos e bactérias (Sousa et al., 2007; Dahiya et al., 2008; Yan & Viraraghavan, 2008; Santos et al., 2011; Tito et al., 2011).

Dentre as biomassas passíveis de se tornar uma alternativa viável, o resíduo é proveniente do cultivo da macadâmia. A árvore da macadâmia pertencente à família botânica *Proteaceae* - *Macadamia integrifolia* Maiden & Betche - é nativa das florestas tropicais da Austrália (Silva et al., 2006). O fruto da macadâmia é um folículo composto pelo carpelo (exocarpo e mesocarpo), casca (endocarpo) e amêndoa (embrião), ainda pouco conhecida no Brasil mas bastante apreciada no mercado internacional, razão pela qual se tem observado aumento no seu consumo.

A casca da macadâmia corresponde a 77% do fruto e vem sendo utilizada apenas para a preparação de carvão ativo (Tam & Antal, 1999). Desta forma, o trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de biossorção de íons Cu²⁺ da casca de macadâmia (mesocarpo e endocarpo) in natura e modificada quimicamente.

MATERIAL E MÉTODOS

As cascas de macadâmia foram adquiridas na região de Umuarama, PR, e separadas em parte externa, chamada

mesocarpo (M) e parte interna, denominada endocarpo (E). Inicialmente, foram trituradas e peneiradas (peneira Bertel, 24 mesh) visando obter uma granulometria homogênea. Posteriormente, foram realizados dois tipos de modificação: um apenas com NaOH (E-S, M-S) e o outro com NaOH mais ácido cítrico (E-SAC, M-SAC); as modificações foram realizadas segundo procedimento proposto por Rodrigues et al. (2006).

Com vista à caracterização deste material utilizou-se espectroscopia na região do infravermelho com a transformada de Fourier (FTIR) a qual é um método espectroscópico de análise que fornece informações quanto aos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura dos adsorventes. Tais análises têm a finalidade de comprovar ou certificar as mudanças nas estruturas químicas dos referidos materiais; outro método utilizado foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de se avaliar alterações morfológicas na superfície dos resíduos.

Para finalizar a caracterização do adsorvente realizou-se a medida do potencial de carga zero (pH_{pcz}) com a finalidade de calcular o pH cuja carga da superfície do material se torna nula; para sua determinação foi utilizado 0,5 g dos resíduos endocarpo natural (E-N), mesocarpo natural (M-N), E-S, M-S, E-SAC e M-SAC, que foram colocados, separadamente, em um frasco contendo 50 mL de uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ e ajustados em diferentes pH_{inicial} 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8; posteriormente, foram agitados por 24 h em um agitador orbital (100 rpm) realizando-se a medida do pH_{final} com os quais se montou um gráfico de pH_{final} versus pH_{inicial}, enquanto o valor de pH_{pcz} é determinado quando os valores de pH_{final} permanecem constantes.

Após a caracterização foram realizados experimentos de biossorção; primeiro, analisou-se a biossorção do íon cobre em função do pH, para os resíduos E-N, M-N, E-S, E-SAC, M-S, M-SAC. Para realização deste experimento utilizou-se a metodologia proposta por Santos et al. (2011) em que 50 mL da solução do íon metálico Cu²⁺ a 700 mg L⁻¹ foram adicionados a 0,5 g de cada resíduo mantida em agitação orbital constante (100 rpm) 24 h, o pH também foi ajustado e controlado em uma faixa que variou 2 a 6. As misturas (adsorvente-adsorbato) foram filtradas e as concentrações das soluções determinadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica com chama GBC 932plus. Com esses dados foram calculadas as quantidades do íon metálico adsorvido por grama de resíduo (q_{eq}), Eq. 1, em função do pH.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{M} \quad (1)$$

em que: C₀ e C_{eq} são as concentrações iniciais e em equilíbrio do íon metálico em solução (mg L⁻¹) respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa do resíduo (g).

Definido o melhor pH, foram feitos os experimentos de biossorção de cobre nos resíduos de macadâmica, em função do tempo de contato com a solução; concentração do adsorbato (obtenção das isotermas); temperatura e dessorção do íon metálico, conforme procedimento realizado por Santos et al. (2011) sendo que as concentrações dos íons cobre foram

determinadas utilizando-se o espectrofotômetro de absorção atômica com chama GBC 932plus; todas as análises foram realizadas em triplicata.

Com a finalidade de se entender melhor o mecanismo de biossorção nesses resíduos, aplicaram-se dois modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com base nos dados obtidos da cinética de biossorção.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Eq. 2) é um dos modelos mais simples utilizados para descrever as cinéticas de biossorção sendo também uma das equações mais usadas para a velocidade de biossorção de soluto em solução líquida. Este modelo foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (Ho & Mcka, 1998; Özcan et al., 2005; Feng et al., 2009).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{K_1 \times t}{2.303} \quad (2)$$

em que: q_t é a quantidade adsorvida de íons metálicos de Cu^{2+} ($mg\ g^{-1}$) no tempo t (min) e K_1 é a constante pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Através do coeficiente linear e angular do gráfico de $\log(q_{eq} - q_t)$ em função do tempo, podem ser determinados os valores de q_{eq} e K_1 , respectivamente; em seguida, aplicou-se o modelo de pseudo-segunda ordem o qual está apresentado na Eq. 3 (Özcan et al., 2005; Feng et al., 2009).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (3)$$

em que:

K_2 - constante de pseudo-segunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) obtida pela inclinação da reta do gráfico de t/q_t em função de t ; o valor de q_{eq} foi calculado utilizando-se o coeficiente linear desta mesma reta

Além de se utilizar os modelos cinéticos descritos acima, também foram aplicados dois modelos matemáticos para compreender as isotermas de biossorção, Langmuir e Freundlich, Eqs. 4 e 5, respectivamente.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (4)$$

em que:

b - constante que indica a intensidade da biossorção
 q_m - capacidade que indica a quantidade máxima adsorvida

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (5)$$

em que:

K_f - constante de Freundlich, que está relacionada com a capacidade de biossorção

n - constante que indica a intensidade de biossorção

Se os valores de n estiverem na faixa $1 < n < 10$, indicam uma biossorção favorável (Porpino et al., 2011).

Também foram realizadas análises de biossorção em função da temperatura objetivando-se observar as energias envolvidas neste processo; para isto, foram determinados os seguintes parâmetros termodinâmicos: entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG); já para a determinação dos valores relativos à entalpia e entropia foi utilizada a Eq. 6.

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (6)$$

em que:

K_d - coeficiente de distribuição do adsorbato ($L\ g^{-1}$) correspondendo à razão entre q_{eq} por C_{eq}

T - temperatura expressa em Kelvin (K)

R - constante dos gases universal ($8.314\ J\ (K\ mol)^{-1}$)

Ao montar o gráfico de $\ln K_d$ versus $1/T$ obtém-se, pelo coeficiente angular da reta, o valor da entalpia (ΔH) e, pelo coeficiente linear, a entropia (ΔS). Com esses dois valores pode-se determinar a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) por meio da Eq. 7, valor este fundamental para determinar a espontaneidade do processo.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de infravermelho para o mesocarpo e endocarpo da macadâmia, estão apresentados na Figura 1A e 1B, respectivamente. Pode-se observar que os biossorventes apresentaram os seguintes picos: 3402, 2928, 2518, 2221, 1740, 1421, 1151, 1054, 871, 771, 765 e 601 cm^{-1} , não havendo diferenças significativas entre os dois materiais.

A presença de uma banda larga e forte em 3402 cm^{-1} é atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H; o pico em 2920 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional da ligação C-H; os picos em 1740 e 1421 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-O. Segundo a literatura, o número de onda da absorção do grupo carbonila em compostos contendo grupamentos éster e carboxila é de aproximadamente 1740 cm^{-1} (Pavan et al., 2006). O pico em 1151 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações da ligação C-O; as fortes bandas em 1054 cm^{-1} confirmaram a presença de polissacarídeo.

Desta forma, conclui-se que nas estruturas desses biossorventes existem hidroxila, carbonila e grupos carboxílicos, os quais são os principais responsáveis pela interação com o íon metálico. Após a modificação não houve o surgimento considerável de novos grupos funcionais aos que já existiam no material in natura, a não ser uma mudança no formato do pico em 1421 cm^{-1} , referentes aos grupos carboxilas (Pavan et al., 2006) sugerindo uma possível alteração química no resíduo. Além disso, ocorreu o desaparecimento da banda em 1250 cm^{-1} , fato que pode ser atribuído à lignina que pode ter sido extraída pela adição de NaOH (M-S, E-S) (López et al., 2000). Quanto à modificação com NaOH e ácido cítrico (M-SAC, E-SAC) observou-se alteração no pico em 1740 cm^{-1} , sugerindo uma esterificação dos resíduos.

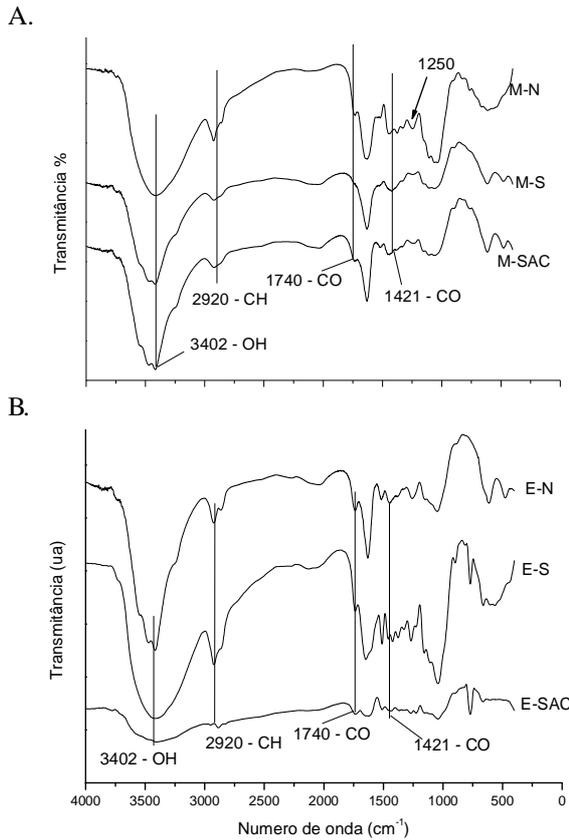
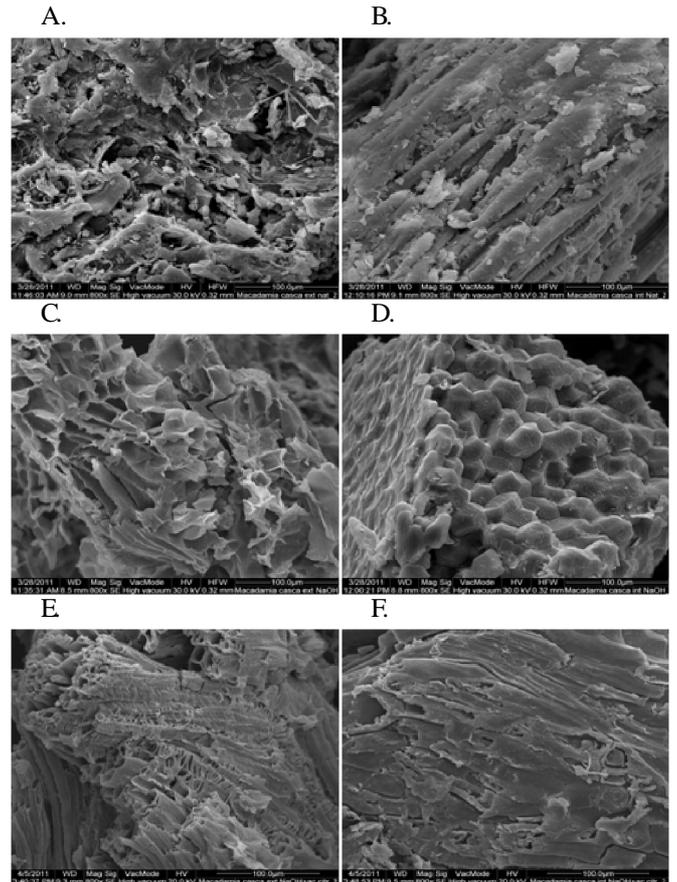


Figura 1. Espectro de infravermelho para os adsorventes: A) M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificada com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico); B) E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificada com NaOH), E-SAC (endocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico)

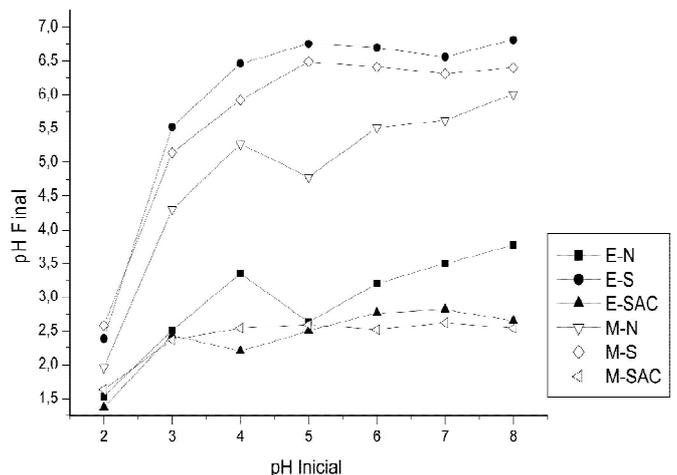
Também foram realizadas medidas de MEV (Figura 2) para avaliar mudanças na morfologia da superfície das cascas de macadâmia. De acordo com as imagens foi possível observar um aumento da rugosidade nas superfícies dos resíduos modificados quimicamente. Além do mais, pode-se notar que os resíduos M-S e E-S (Figura 2C e D) apresentaram maior quantidade de orifícios em relação aos outros resíduos, possibilitando uma biossorção maior do íon metálico. A mercerização, a qual se refere à adição de NaOH, também promoveu, em vários outros estudos, um aumento da rugosidade corroborando com os dados deste trabalho (Tarley et al., 2004; Ngah & Nasir et al., 2007; Hanafiah, 2008). Além do aumento da rugosidade pode-se observar que a biomassa modificada apresentou maior imperfeição na superfície do que o material natural. Em relação ao material modificado com NaOH mais ácido cítrico, pode ser observada, nas micrografias (Figura 2E e F) uma provável escamação das fibras.

Além das caracterizações realizadas acima também foi avaliada a carga superficial de cada biossorvente, a qual se refere ao ponto de carga zero (pH_{pcz}). O valor de pH_{pcz} é calculado quando ocorre estabilização do pH_{final} , para cada amostra, como observado na Figura 3. Verificou-se que os valores do pH_{pcz} ficaram abaixo de 4,0 para o endocarpo natural e para o endocarpo e mesocarpo modificados com ácido cítrico. No



Obs.: Todas as imagens apresentadas possuem ampliação de 800X

Figura 2. Micrografias dos adsorventes: mesocarpo e endocarpo natural (A e B); Mesocarpo e endocarpo modificados com NaOH (C e D); Mesocarpo e endocarpo, modificados com NaOH mais ácido cítrico (E e F)



Obs.: E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificado com NaOH), E-SAC (endocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificado com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico)

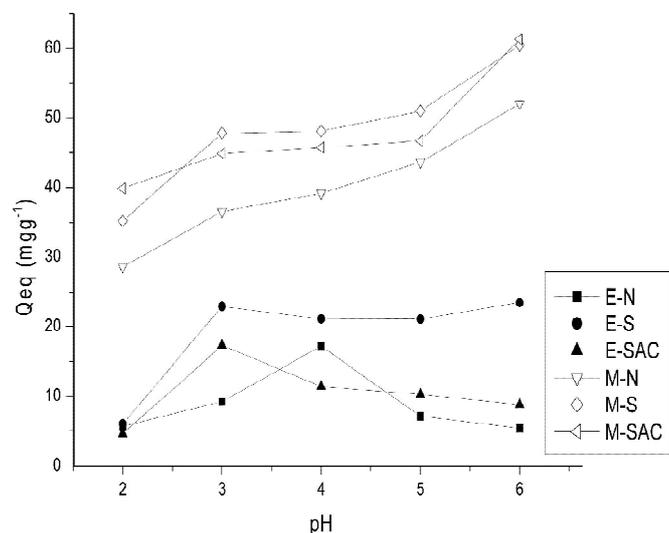
Figura 3. Valores de pH inicial e final obtidos no experimento de medida do ponto de carga zero (PCZ) em concentração 0,5 mol KCl

entanto, para o mesocarpo natural o pH se manteve constante a partir de 5 e para o mesocarpo e endocarpo modificados com NaOH o valor do pH_{pcz} foi acima de 6. Desta forma, quando a

solução estiver com o pH abaixo do valor do pH_{pcz} o resíduo apresentará predominância de carga superficial positiva e com o pH acima do pH_{pcz} , a carga superficial líquida será negativa. Nota-se que, após a modificação com NaOH, ocorreu um aumento significativo do valor da carga superficial, o que pode ser atribuído a dois fatores: 1. à disponibilidade de novos grupamentos químicos na superfície da casca; 2. e à presença residual de NaOH no biossorvente, mesmo sendo este lavado exaustivamente com água ultrapura, até o pH ficar próximo de 7,0.

Após a caracterização do adsorvente foram realizadas análises da biossorção do íon metálico cobre em função do pH haja vista que estudos apontam que o pH da solução pode alterar a carga da superfície do adsorvente e o grau de ionização e especiação dos íons metálicos (Pavan et al., 2006; Gonçalves et al., 2008; Pehlivan et al., 2009; Santos et al., 2011).

Os dados da biossorção de Cu^{2+} em função do pH para resíduos de macadâmia, estão apresentados na Figura 4.



Obs.: E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificada com NaOH), E-SAC (endocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificada com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico)

Figura 4. Influência do pH na biossorção (Q_{eq}) de cobre em resíduos de macadâmia

Pode-se observar que após as modificações das cascas de macadâmia houve uma melhora na biossorção do íon cobre, decorrente da inserção e disponibilidade de novos grupamentos químicos capazes de interagir com o íon metálico.

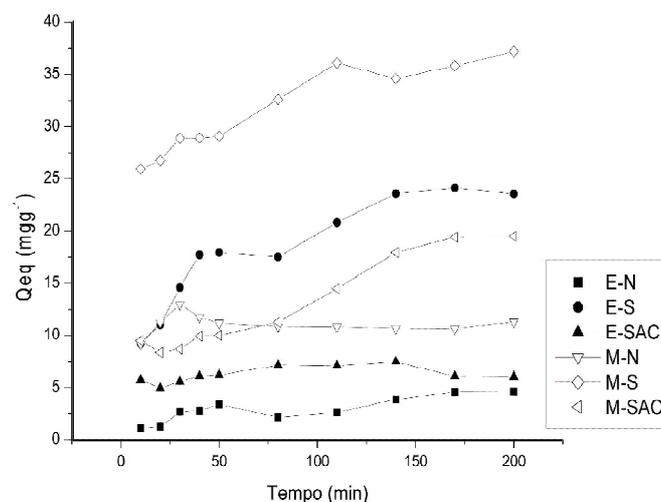
Notou-se também que em pH mais baixo a adsorção do metal é menor, isto pode ser explicado devido ao protonamento dos grupos funcionais da biomassa. No entanto, com o aumento do pH da solução, promove-se o desprotonamento destes grupos que estão envolvidos na adsorção do metal, desta forma, principalmente para o mesocarpo aumentando-se o pH aumenta-se a adsorção tendo um maior valor em pH 6, porém, neste pH possivelmente ocorre a precipitação do cobre, assim optou-se por utilizar nos demais experimento pH 5, pois além de não precipitar o metal, o mesmo está mais próximo da neutralidade indicada para um possível efluente industrial. Um

fato bastante peculiar para estes adsorvente é decorrente ao efeito do pH na adsorção do endocarpo da macadâmia, em que acima de 3 a capacidade de adsorção não varia muito principalmente para o E-S, no entanto para o E-SAC e E-N ocorreu uma diminuição, porém não muito significativa. Claramente pode-se notar que o mesocarpo apresentou melhores valores de adsorção, possivelmente devido a sua maior porosidade (Figura 2).

Apesar de apresentar um valor de pH_{pcz} próximo a 6,5, o mesocarpo com NaOH sinalizou melhores valores de biossorção, mesmo em pH 5, fato que pode ser explicado por outras interações, não somente as eletrostáticas, mas uma possível formação de complexos (Tarley et al., 2004). Por outro lado, este resultado também pode estar relacionado ao aumento na área de superfície específica da fibra fato que pode ser observado na Figura 2; segundo Gurgel et al. (2007) este aumento faz com que os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose se tornem mais facilmente acessíveis; assim, pode-se explicar uma biossorção melhor para o resíduo após o tratamento com NaOH.

Após haver definido o valor de pH para promover a biossorção (pH = 5) fez-se o estudo do tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio o qual está representado na Figura 5. Constata-se que a partir de 140 min a biossorção se torna praticamente constante para todas as amostras demonstrando que o sistema entra em equilíbrio em um tempo relativamente curto de contato com o adsorvente, quando comparado a outros biossorventes (Tarley et al., 2004; Santos et al., 2011). Ressalta-se que os melhores adsorventes foram o mesocarpo e o endocarpo modificados com NaOH, indicando novamente que a modificação química tornou a casca de macadâmia mais eficiente, resultados semelhantes aos encontrados por Tarley et al. (2004) e Khormaei et al. (2007).

Os parâmetros cinéticos calculados para os dois modelos propostos são apresentados na Tabela 1. Os resultados obtidos comprovaram que este sistema segue uma cinética de



Obs.: E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificada com NaOH), E-SAC (endocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificada com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico)

Figura 5. Quantidade de cobre adsorvida por grama de resíduo (Q_{eq}) em função do pH

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem

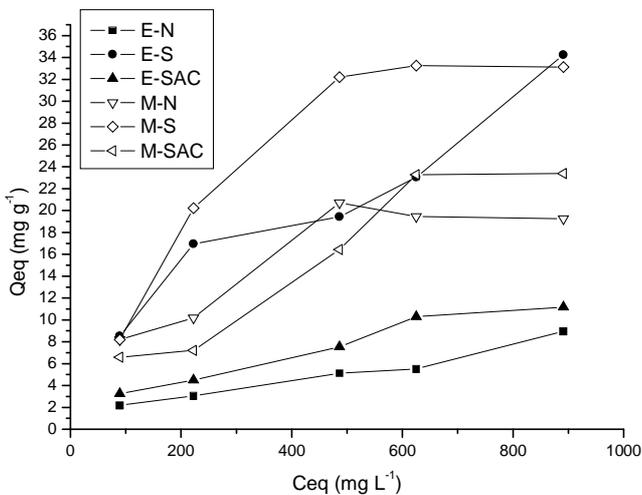
Amostra [#]	Cinética pseudo primeira-ordem			Cinética pseudo-segunda ordem			Q _{exp} [*]
	K ₁ (10 ⁻⁴)	Q _{eq} [*]	R ²	K ₂ (10 ⁻³)	Q _{eq} [*]	R ²	
E-N	-164,204	4,56	0,750	5,31	5,41	0,996	4,49
E-S	-212,000	19,70	0,850	3,87	21,19	0,994	20,81
E-SAC	-40,000	1,65	0,113	46,72	6,10	0,995	7,47
M-N	9,200	7,14	0,019	-22,49	10,12	0,996	14,45
M-S	-81,000	11,51	0,697	4,02	36,26	0,996	36,09
M-SAC	-6,600	24,17	0,081	5,09	13,66	0,924	17,72

[#] M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificado com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico), E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificado com NaOH), E-SAC (endocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico)

^{*} Os valores para Q_{eq} (calculados a partir dos modelos) e para o Q_{exp} (obtido experimentalmente) são expressos em (mg g⁻¹)

pseudo-segunda ordem, de vez que apresentou coeficiente de linearidade (R²) próximo de 1; além disso, os valores de q_{eq} experimentais foram próximos ao calculado por este modelo. Ao seguir o modelo de pseudo-segunda ordem, a biossorção fornece indícios de que ocorre uma forte interação entre o adsorbato e o adsorvente, corroborando com os estudos realizados com outros adsorventes (Özcan et al., 2005; Feng et al., 2009). Observa-se também que após as modificações com NaOH ocorreu um aumento significativo das adsorções comprovando sua eficiência em atrair o íon metálico Cu²⁺.

Após definir o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio (140 min) foram construídas as isotermas de biossorção apresentadas na Figura 6.



Obs.: E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificado com NaOH), E-SAC (endocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificado com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico)

Figura 6. Isotermas de biossorção

Pode-se observar que a modificação com NaOH (E-S e M-S) foi a que apresentou maior valor de biossorção, corroborando com os dados já discutidos; entretanto, as modificações com NaOH mais ácido cítrico (E-SAC, M-SAC) não se mostraram muito eficientes indicando que a introdução do ácido cítrico neste caso, pode ter diminuído a interação entre o íon metálico e o resíduo.

Foram aplicados, em seguida, os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich utilizando-se os dados das isotermas de biossorção (Figura 6). A isoterma de Langmuir prediz que a biossorção ocorre em monocamadas e os sítios de biossorção

são considerados uniformes. Por outro lado, a isoterma de Freundlich estabelece que os íons sejam infinitamente adsorvidos pelo adsorvente (Dahiya et al., 2008; Gonçalves et al., 2008). Os parâmetros obtidos das equações de Langmuir e Freundlich, Eqs. 4 e 5, respectivamente, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação dos parâmetros do modelo de Langmuir e de Freundlich, para biossorção de cobre nos resíduos de macadâmia

Material [#]	Constante de Langmuir			Constante de Freundlich		
	q _m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	Kf (L mg ⁻¹)	n	R ²
E-N	9,64	0,007	0,728	0,19	1,783	0,950
E-S	25,21	0,042	0,971	6,27	3,884	0,926
E-SAC	13,85	0,015	0,882	0,35	1,909	0,968
M-N	11,41	0,679	0,922	4,05	3,149	0,907
M-S	28,82	0,304	0,988	12,72	6,509	0,947
M-SAC	20,69	0,006	0,844	1,40	2,142	0,958

[#] E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificada com NaOH), E-SAC (endocarpo modificada com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificado com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico)

Ao analisar a Tabela 2 para o endocarpo e mesocarpo, observou-se que o modelo mais adequado para os resíduos E-N, E-SAC e M-SAC é o de Freundlich, uma vez que obteve os valores de (R²) mais próximos de um porém o modelo de Langmuir também se apresentou coerente, principalmente para os materiais E-S, M-N e M-S. Desta forma, pode-se afirmar que após a modificação com NaOH este biossorvente passou a ser explicado pelo modelo de Langmuir; entretanto, com a modificação com ácido cítrico os dados da isoterma deste material passaram a se ajustar melhor ao modelo de Freundlich.

Foram analisadas, também, a capacidade máxima de biossorção (q_m) obtida pelo modelo de Langmuir e a intensidade de biossorção (n), extraída do modelo de Freundlich; notou-se, tanto para o endocarpo quanto para o mesocarpo, que houve um aumento na biossorção após a modificação do resíduo, em especial para os resíduos modificados com NaOH (E-S, M-S). Quanto maior for o valor de n maior também será a intensidade da interação do adsorvente com o adsorbato além de que, segundo Porpino et al. (2009) valores de n na faixa 1 < n < 10, indicam uma biossorção favorável. Desta forma pode-se observar que após a modificação com NaOH ocorreu um aumento considerável no valor deste parâmetro indicando

que os sítios são altamente energéticos aumentando, então, a capacidade de biossorção para 28,82 mg g⁻¹ (M-S). Este valor obtido de adsorção do íon Cu²⁺ foi superior aos dos estudos realizados por Özcan et al. (2005) que utilizaram sementes de pimenta vermelha (19,00 mg g⁻¹); Khormaei et al. (2007) que usaram casca de laranja (23,47 mg g⁻¹) e Basci et al. (2004), os quais utilizaram casca de trigo (8,34 mg g⁻¹).

Após obter a capacidade máxima de biossorção verificou-se o comportamento da biossorção em função da temperatura determinando-se os valores de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) apresentados na Tabela 3. Se ΔG for menor que zero considerar-se-á que a biossorção ocorre espontaneamente a determinada temperatura (Araújo et al., 2009).

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos de biossorção: energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS)

Material [#]	ΔG^* (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
E-N	-11,89	-4,54	24,68
E-S	-13,30	-2,17	37,36
E-SAC	-12,63	-5,40	24,26
M-N	-12,80	-2,08	35,95
M-S	-13,75	-3,94	32,91
M-SAC	-12,87	-7,47	18,14

E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificado com NaOH), E-SAC (endocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificado com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico)

* Valores calculados à 25 °C

Verificou-se, ao analisar a Tabela 3, que a modificação com NaOH promoveu uma diminuição do valor de ΔG ; desta forma, a biossorção do íon metálico tornou-se mais favorável corroborando com os dados cinéticos e com a capacidade de biossorção. Observa-se que os valores da entalpia são todos negativos sinalizando, portanto, que o processo é exotérmico, ou seja, libera calor. Além disso, os valores abaixo de 40 kJ mol⁻¹ indicam que esta biossorção ocorre por meio de uma fisiossorção (Santos et al., 2011). No que se refere à entropia, seus valores positivos indicam um aumento da desordem na interface sólido-solução; desta forma, a entropia é um parâmetro que contribuiu para a espontaneidade da biossorção desses resíduos. Os parâmetros termodinâmicos encontrados para a macadâmia foram semelhantes aos reportados por Özcan et al. (2005).

Além da energia envolvida também é de fundamental importância verificar a reversibilidade no processo de biossorção; assim, foram realizadas análises de dessorção do íon metálico cobre nas cascas de macadâmia (Tabela 4); se o material possuir grande capacidade de dessorção poderá ser utilizado novamente no processo de biossorção.

Pode-se notar que o mesocarpo da macadâmia é um bom biossorvente quando comparado com o endocarpo. Entretanto se constatou, pelos valores apresentados na Tabela 4, que as modificações com NaOH foram as que promoveram uma biossorção maior, chegando a aproximadamente 97%, corroborando com os dados até aqui apresentados. Além disso, para esta mesma modificação a porcentagem de cobre dessorvida pode ser considerada alta, próximo a 95% podendo,

Tabela 4. Valores de biossorção e dessorção do Cu²⁺ concentração inicial de 100 mg L⁻¹

Material [#]	Concentração adsorvida (mg L ⁻¹)	% Biossorção	Concentração dessorvida (mg L ⁻¹)	% Dessorção
E-N	29,74	32,83	22,44	75,45
E-S	85,61	94,51	81,74	95,47
E-SAC	61,23	67,60	32,89	53,71
M-N	74,70	82,46	65,48	87,55
M-S	87,56	96,66	82,98	94,76
M-SAC	76,38	68,63	31,98	51,43

E-N (endocarpo natural), E-S (endocarpo modificado com NaOH), E-SAC (endocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico), M-N (mesocarpo natural), M-S (mesocarpo modificado com NaOH), M-SAC (mesocarpo modificado com NaOH mais ácido cítrico)

ainda, ser o material reutilizado mais uma vez. Este valor foi semelhante ao relatado por Khormaei et al. (2007) ao encontrarem uma dessorção de aproximadamente 99% para o íon cobre utilizando, como adsorvente, casca de laranja.

Após o reúso deste material o resíduo sólido contendo o íon metálico poderá ser incorporado a blocos de concreto imobilizando o cobre que está adsorvido na sua superfície não o disponibilizando, desta forma, para o meio ambiente.

CONCLUSÕES

1. O mesocarpo apresentou melhor capacidade de biossorção sendo que, após o tratamento químico, os melhores resultados foram para o resíduo modificado com NaOH.

2. Os resíduos seguem uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os materiais modificados com NaOH se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir, com valor de capacidade de biossorção de 28,82 mg g⁻¹ para o M-S porém os resíduos modificados com ácido cítrico seguiram o modelo de Freundlich.

3. O processo de biossorção do cobre nesses resíduos são considerados espontâneos mediante os valores negativos da energia de Gibbs sendo mais espontâneos, novamente, para a modificação com NaOH. Quanto à dessorção, os resultados obtidos foram satisfatórios (95%) principalmente para os resíduos modificados com NaOH, indicando que este material poderá ser reutilizado.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Paranaense – UNIPAR, pelo apoio financeiro; à CAPES, pela bolsa de mestrado (PROSUP/CAPES) e ao CNPq, pela bolsa PIBITI; enfim, ao Professor Doutor Antonio Laverde Júnior, pelas cascas das macadâmias.

LITERATURA CITADA

- Alvares, A. B. C.; Diaper, C.; Parsons, S. A. Partial Oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. *Environmental Technology*, v.22, p.409-427, 2001.
- Araújo, A. L. P.; Silva, M. C. C.; Gimenes, M. L.; Barros, M. A. S. D. Estudo termodinâmico de adsorção de Zn em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*, v.5, p.1808-2793, 2009.

- Basci, N.; Kocadağystan, E.; Kocadağystan, B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, v.164 p.135-140, 2004.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.430 de 13/05/2011. 05 Jul. 2012.
- Dahiya, S.; Tripathi, R. M.; Hegde, A. G. Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, p.376-386, 2008.
- Dube, A.; Kowalkowski, T.; Zbytniewski, R.; Kosobucki, P.; Cukrowska, E.; Buszewski, B. Chemical speciation of heavy metals in environmental samples. In: *International Symposium on Physico-chemical methods of the mixtures separation*, 15, Proceedings... Borowno: Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Techniczno-Rolniczej, 2000. p.21.
- Feng, N.; Guo X.; Liang S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.1286-1292, 2009.
- Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: Effect of temperature and pH. *Química Nova*, v.31, p.518-522, 2008.
- Gurgel, L. V. A.; Karnitz, J. O.; Gil, R. P. F.; Gil, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, v.99, p.3077-3083, 2008.
- Ho, S. Y.; Mcka, Y. G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*, n.34, p.451-465, 1999.
- Karnitz, J. O.; Gurgel, L. V. A.; Freitas, R. P. de; Gil, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, v.77, p.643-650, 2009.
- Karnitz, J. O.; Gurgel, L. V. A.; Gil, L. F. Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, v.79, p.184-191, 2010.
- Khormaei, M.; Nasernejad, B.; Edrisi, M.; Eslamzadeh, T. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.269-274, 2007.
- Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, p.78-82, 2002.
- López, R.; Poblano, V. M.; Licea-Claviríe, A.; Avalos, M.; Alvarez-Castilho, A.; Castaño, V. M. Alkaline surface modification of sugarcane bagasse. *Advanced Composite Materials*, v.9, p.99-108, 2000.
- Nasir, M. H.; Nadeem, R.; Akhtar, K.; Hanif, M. A.; Khalid A. M. Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v.147, p.1006-1014, 2007.
- Ngah, W. S. W.; Hanafiah, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v.99, p.3935-3948, 2008.
- Özcan, A.; Özcan A. S.; Tunali, S.; Akar T.; Kiran, I. Determination of the equilibrium kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials*, v.124, p.200-208, 2005.
- Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Lima, E. C.; Airoidi, C.; Gushikem, Y. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v.137, p.527-533, 2006.
- Pehlivan, E.; Altun, T.; Cetin, S.; Bhangar, M. I. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p.1203-1208, 2009.
- Porpino, K. K. P.; Barreto, M. C. S.; Cambuim, K. B.; Carvalho Filho, J. R.; Toscano, I. A. S.; Lima, M. A. Fe (II) adsorption on *Ucides cordatus* crab shells. *Química Nova*, v.34, p.928-932, 2011.
- Rodrigues, R. F.; Trevezoli, R. L.; Santos, L. R. G.; Leão, V. A.; Botaro, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido nítrico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, p.21-26, 2006.
- Romera, E.; González, F.; Ballester, A.; Blázquez, M. L.; Muñoz, J. A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, v.98, p.3344-3353, 2007.
- Santos, V. C. G. dos; Tarley, C. R. T.; Caetano, J.; Dragunski, D. C., Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.216, p.351-359, 2011.
- Silva, F. A.; Marsaioli Jr.; A.; Máximo, G. J.; Silva, M. A. A. P.; Gonçalves, L. A. G. Microwave assisted drying of macadamia nuts. *Journal of Food Engineering*, v.77, p.550-558, 2006.
- Sousa, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Rosa M. F. The use of green coconut shells as adsorbents in the toxic metals. *Química Nova*, v.30, p.1153-1157, 2007.
- Tam, M. S.; Antal, M. J. Jr. Preparation of activated carbons from macadamia nut shell and coconut shell by air activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.38, p.4268-4276, 1999.
- Tarley, C. R. T.; Ferreira, S. L. C.; Arruda, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, v.77, p.163-175, 2004.
- Tito, G. A.; Chaves, L. H. G.; Guerra, H. O. C.; Soares, F. A. L. Uso de bentonita na remediação de solos contaminados com zinco: Efeito na produção de feijão. *Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, p.917-923, 2011.
- Yan, G.; Viraraghavan, T. Mechanism of biosorption of heavy metals by mucor rouxii. *Engineering in Life Sciences*, v.8, p.363-371, 2008.