

Uso da serragem de madeira de Teca (*Tectona grandis*) modificada com ácido cítrico na bioissorção de íons Cd (II) e Pb (II)

Use of wood sawdust Teca (*Tectona grandis*) modified with citric acid in the biosorption of Cd (II) and Pb (II)

Jéssica Mesquita do Nascimento^{1(*)}
Jonas Juliermerson Silva dos Santos²
Jorge Diniz de Oliveira³

Resumo

O crescente avanço industrial e populacional ocasionou maior produção de resíduos contendo metais potencialmente tóxicos, tais como os íons Cd (II) e Pb (II) que, quando lançados diretamente no ambiente sem nenhum tratamento prévio, contaminam o ecossistema. Uma alternativa economicamente viável para o tratamento de resíduos com metais tóxicos consiste na bioissorção que pode ser realizada por meio da serragem de madeira de Teca (*Tectona grandis*), nas suas formas *in natura* e modificadas com ácido cítrico, com intuito de melhorar a remoção de espécies metálicas. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de bioissorção da serragem de madeira de Teca *in natura* e modificada com ácido cítrico em relação aos íons Cd (II) e Pb (II), através dos estudos do Ponto de Carga Zero (PCZ), segundo a metodologia de Regalbuto, quantidade de grupos básicos e ácidos presentes na superfície da biomassa, segundo a metodologia de Boehm e a capacidade e eficiência de bioissorção determinadas de acordo com o estudo da concentração do bioissorvente e da concentração metálica. A análise dos estudos realizados evidenciou que a modificação da superfície da biomassa por ácido cítrico influenciou o processo de bioissorção. Os resultados demonstraram que a serragem de madeira de Teca possui boa capacidade e eficiência de remoção dos íons em estudo.

Palavras-chave: metais potencialmente tóxicos; biomassa; bioissorvente; potencial de bioissorção.

-
- 1 MSc.; Química; Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ / UFRJ) – Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ; Endereço: Prédio do Centro de Tecnologia, Bloco E, Ilha do Fundão, CEP: 21949-900 – Rio de Janeiro, Brasil; E-mail: jessicanascimento14@hotmail.com (*) Autora para correspondência.
 - 2 Acadêmico do Curso de Engenharia Florestal da Universidade Estadual do Maranhão, UEMA; Endereço: Rua Godofredo Viana, 1300, CEP. 65901-480 – Imperatriz, Maranhão, Brasil; E-mail: jonas-jjl@live.com
 - 3 Dr.; Químico; Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual do Maranhão, UEMA; endereço: Rua Godofredo Viana, 1300, CEP. 65901-480 – Imperatriz, Maranhão, Brasil; E-mail: jzinid@hotmail.com

Recebido para publicação em 18/02/2015 e aceito em 29/03/2016

Ambiência Guarapuava (PR) v.12 n.4 p. 955 - 968 Set./Dez. 2016 ISSN 2175 - 9405
DOI:10.5935/ambiencia.2016.04.13

Abstract

The growing industrial and population breakthrough led to a higher production of waste containing potentially toxic metals such as Cd (II) ions and Pb (II) which, when released directly into the environment without any prior treatment, contaminating the ecosystem. An economically viable alternative for the treatment of waste containing toxic metals biosorption is that can be performed by teak wood sawdust (*Tectona grandis*), in its raw and modified forms with citric acid, with a view to improving the removal of metal species. This study aims to evaluate the potential of biosorption Teca wood sawdust raw and adjusted with citric acid compared to Cd (II) ions and Pb (II), through the Zero Load Point studies (PCZ), following the methodology of Regalbuto and the amount of basic groups and acids present in the surface of the biomass and also following the methodology of Boehm and the capacity and efficiency biosorption determined according to the study of the concentration of the biosorbent and metal concentration. The analysis of the studies showed that modification of the surface of biomass for biosorption influence the citric acid process. The results showed that the Teca wood sawdust has good capacity and removal efficiency of the ion under study.

Key words: potentially toxic metals; biomass; biosorbent; potential biosorption.

Introdução

A crescente contaminação dos ecossistemas por compostos químicos industriais é um dos principais problemas enfrentados atualmente pela humanidade (PURKAYASTHA; MISHRA; BISWAS, 2014). Isso acarreta uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo metais potencialmente tóxicos. Quando lançados em sistemas aquáticos, sem nenhum tratamento, essas espécies podem contaminar o solo, o subsolo, e os lençóis freáticos (BOZIC, et al., 2013). Dentre os metais potencialmente tóxicos, destacam-se os íons Cd (II) e Pb (II).

Vários países possuem legislação ambiental própria que regulamenta os padrões, usos e classificações da água (MONTANHER, 2009). No Brasil, o

órgão responsável pela regulamentação relacionada à água e sua qualidade, assim como o descarte de efluentes industriais, é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que é um órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). O CONAMA é responsável pela classificação dos corpos hídricos e pelas diretrizes ambientais que classificam e enquadram a água em classes. Além da classificação dos corpos hídricos, o órgão estabelece, por meio da resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008, as condições e padrões de descarte de efluentes industriais e enfatiza que os efluentes oriundos de fontes poluidoras poderão ser lançados em corpos hídricos somente após o devido tratamento que obedeça às condições e exigências impostas (CONAMA, Resolução nº 357, 2005).

Os métodos convencionais de tratamento físico-químico como coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização são bastante utilizados na remoção de metais tóxicos de águas residuárias (PINO; TOREM, 2011). Porém, os métodos comuns são muito onerosos, além de envolverem longos períodos de detenção, fator que acaba dificultando a sua adoção. Uma alternativa muito eficiente e versátil, usada na remoção de metais potencialmente tóxicos em meio aquoso, é o processo de adsorção (SCHMITZ; MAGRO; COLLA, 2012).

No processo de adsorção, o principal adsorvente usado é o carvão ativo, entretanto, esse adsorvente possui alto custo (ELANGO VAN, PHILIP; CHANDRARAJ, 2008). Diante disso, novos materiais estão sendo estudados com o objetivo de substituir o carvão ativo, além de possuírem características como fácil manuseio, serem oriundos de fonte renovável causarem menor impacto ambiental (COLLA, HEMKEMEIER; GIL, 2012).

O estudo de biomassa para remoção de metais tóxicos teve seu início, aproximadamente, na década de 80. Vários estudos de cinética e isoterma de adsorção confirmaram a habilidade desse material para remoção de diferentes espécies metálicas e de componentes orgânicos do meio aquoso, de modo que, logo em seguida, veio o reconhecimento como biossorvente (PAVAN et al., 2008).

O processo de biossorção consiste na ligação passiva de íons metálicos em biomassa viva ou morta (CALFA; TOREM, 2007). Define-se biomassa como toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, sendo incluídos materiais oriundos de transformações

naturais ou artificiais. As biomassas podem ser classificadas em (1) natural: oriunda da natureza; (2) produzida: cultivada, com o objetivo de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável; (3) residual: gerada como subproduto de atividades antropogênicas.

As biomassas que promovem o processo de biossorção são denominadas de biossorvente. Nos estudos sobre biossorção de íons metálicos, os mesmos são removidos de uma solução na forma de cátions (MOREIRA et al., 2009), uma vez que a maioria dos metais existe numa solução na forma catiônica. Entretanto, alguns metais podem existir em solução, tanto como cátion ou ânion, dependendo do estado de valência do metal.

A biossorção tem sido aplicada, principalmente, para tratar soluções sintéticas contendo um único íon metálico. A redução de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais, pois os resíduos industriais aquosos contêm várias espécies de compostos poluentes, e sistemas multicomponentes necessitam de estudos detalhados, além do estudo da modificação da superfície da biomassa por reagentes que possuem o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos presentes na biomassa (NASCIMENTO, et al., 2014).

A biossorção recorre a processos de remoção de metais por intermédio de massa microbiana viva, morta ou dos resíduos vegetais. A assimilação do metal pode ser feita pelos seguintes mecanismos químicos naturais: (1) complexação (coordenação ou quelatação dos metais); (2) troca iônica; (3) adsorção; (4) microprecipitação inorgânica. Qualquer um desses processos, ou uma combinação deles, pode funcionar em vários graus de imobilização de uma ou mais espécies metálicas no biossorvente (SOUSA,

et al., 2007).

O processo de bioadsorção envolve uma fase sólida (bioadsorvente) e uma fase líquida (solvente, normalmente água), contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (por ex. íons metálicos). A afinidade eletrostática existente entre o bioadsorvente e as espécies metálicas que compõem o adsorvato favorece o processo de bioadsorção (FIORENTIN, et al., 2010).

Esse processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a concentração do adsorvato presente sobre o bioadsorvente (concentração de equilíbrio, C_e) promovida pela saturação do adsorvato sobre o bioadsorvente. A relação entre o bioadsorvente e o adsorvato determina a distribuição entre a fase sólida e a líquida do metal. A qualidade do bioadsorvente utilizado é classificada pela capacidade de atração e retenção do adsorvato (PINO, 2005).

A determinação da capacidade de bioadsorção (q) do metal pelo bioadsorvente está baseada no balanço do material do sistema, ou seja, todo o adsorvato removido da solução deve estar presente no bioadsorvente. A capacidade de adsorção pode ser expressa em diferentes unidades, dependendo do sistema, por exemplo, miligramas do metal sorvido por grama do material (seco) do bioadsorvente (quando se baseia em cálculos de balanço de massa), ou mmol g^{-1} ou meq g^{-1} quando se considera a cinética ou estequiometria da reação (MONTANHER, 2009).

O processo de bioadsorção para o tratamento de resíduos possui a vantagem em relação aos métodos convencionais por propiciar a fácil regeneração do bioadsorvente, que aumenta a economia do processo, tornando possível a sua reutilização em ciclos

de adsorção múltipla (SELATNIA, et al., 2004). A otimização do ciclo adsorção/dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de alta concentração de metal em soluções dessorvidas, facilitando uma recuperação do metal por processos convencionais. O bioadsorvente utilizado e carregado com metais pode ser incinerado em temperaturas moderadas e depositado em aterros, reduzindo o volume de resíduos líquidos.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de bioadsorção da serragem de madeira de Teca *in natura* e modificada com ácido cítrico em relação aos íons Cd (II) e Pb (II).

Material e Métodos

Limpeza, equipamentos, reagentes e soluções

As vidrarias e recipientes utilizados durante o experimento foram pré-lavados com detergente, água destilada, solução de ácido nítrico e enxaguados com água deionizada. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções de cádmio e chumbo foram preparadas a partir dos sais cádmio (II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e chumbo (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec).

As soluções de cádmio e chumbo foram padronizadas com Na_2EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foi utilizado ácido cítrico (Vetec), para a modificação da superfície da biomassa; hidróxido de sódio (Vetec), para remoção de impurezas; ácido clorídrico (Vetec), para o estudo do Ponto de Carga Zero; bicarbonato de sódio (Vetec), e carbonato de sódio (Vetec) para o estudo de grupos ácidos. O teor de metais foi determinado por Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) modelo VARIAN – Espectra AA/55.

Obtenção e identificação do material biossorvente

Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*)

A Serragem de Teca (*Tectona grandis*) foi fornecida pela Nobleinvest Atividades Rurais LTDA, localizada no município de São Miguel do Tocantins-TO e pela movelaria Lisboa Móveis, localizada na Cidade de João Lisboa-MA. A serragem foi peneirada em peneiras de 0,045 mm, a fim de se obter granulometria mais homogênea para condução dos ensaios de biossorção com biomassa *in natura*.

Preparação do material biossorvente modificado

Um grama de serragem *in natura* foi reagido separadamente com 20 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. A mistura foi agitada por 2 h e o líquido foi descartado. A serragem foi então lavada três vezes com água deionizada e secada a 55 °C, durante 24 h. Esse procedimento permitiu retirar pigmentos da madeira, que poderiam afetar a qualidade do experimento, pois o líquido extraído possuía a cor marrom (RODRIGUES, et al., 2006).

Após o processo de lavagem e secagem a serragem foi adicionada a uma solução 1,2 mol L⁻¹ de ácido cítrico na proporção de 8,3 mL de solução por grama de material biossorvente. A mistura foi agitada durante 30 min e o líquido foi descartado. A biomassa foi secada à temperatura de 55 °C por 24 h. Após esse tempo de secagem, a temperatura foi aumentada para 120 °C e mantida durante 90 min. O material foi retirado, lavado três vezes com água deionizada e secada novamente a 55 °C, por 24 h.

Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero tem como objetivo encontrar em que pH a superfície da biomassa possui carga neutra, além das faixas de pH em que a superfície do biossorvente é predominantemente positiva e negativa. O (PCZ) foi determinado para a biomassa segundo a metodologia de Regalbuto e Robles (2004), que consiste em misturar 50 mg de biomassa em 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial, variando de 1 a 12, e determinar o pH final, 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.

Determinação de grupos na superfície de biomassas pelo Método de Boehm

Determinação de grupos básicos

Os grupos básicos da superfície da biomassa foram determinados segundo a metodologia de Boehm (1994). Para este estudo foram transferidas 0,5 g da biomassa para um erlenmeyer de 250 mL, onde foram acrescentados 50 mL de solução de HCl a 0,1 mol L⁻¹, e posteriormente, o erlenmeyer foi fechado com um filme plástico e submetido à agitação em temperatura ambiente durante 24 h. Decorrido o período de agitação, a mistura foi filtrada e retirada uma alíquota de 10 mL do filtrado para titulação com solução padrão de NaOH a 0,1 mol L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador. Uma prova em branco também foi realizada. Todas as titulações foram realizadas com três repetições. A quantidade de grupos básicos foi determinada segundo a equação 1. A determinação é feita de acordo com a

quantidade de grupos por grama de biomassa, onde se divide o valor encontrado pela massa do biossorvente.

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

Sendo:

V_b e V_{am} = Volumes das soluções padrões de NaOH gasto nas titulações do branco e das amostras, respectivamente (mL);

V_t = Volume da solução de HCl usada na experiência de adsorção (mL);

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado tomado para titulação;

N_b = Concentração da solução de NaOH em (Eq L⁻¹);

Determinação de grupos ácidos

Os grupos ácidos presentes na superfície da biomassa foram determinados segundo a metodologia de Boehm (1994), onde três amostras de 0,5 g de biomassa foram pesadas e transferidas para três erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de soluções padrão de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio e carbonato de sódio, todas a 0,1 mol L⁻¹. Os erlenmeyers foram fechados com um filme plástico e submetidos à agitação em temperatura ambiente por 24 h. Decorrido o período de agitação, cada solução foi filtrada e retirada uma alíquota de 10 mL do filtrado para posterior titulação, utilizando fenolftaleína como indicador. Uma prova em branco também foi realizada. Todas as titulações foram realizadas com três repetições.

Decorrido o tempo de agitação, filtrou-se a mistura e retirou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado contendo excesso de HCl e feita titulação com solução padrão de

NaOH. No caso da titulação do carbonato e bicarbonato, às duas alíquotas de 10 mL do filtrado, acrescentou-se, respectivamente, 15 e 20 mL de solução padrão de HCl. Ferveu-se a solução e resfriou-se à temperatura ambiente e titulou-se com uma solução padrão de NaOH, usando como indicador fenolftaleína. Utilizou-se um branco de cada solução básica e titulou-se da mesma forma. A quantidade de grupos ácidos foi determinada segundo a equação 2.

Segundo Guimarães (2006), as quantidades de grupos ácidos, sendo estes, carboxílicos, lactônicos e fenólicos, podem ser calculadas da seguinte forma: os grupos carboxílicos são obtidos a partir da titulação com bicarbonato de sódio (Equação 3); os grupos lactônicos são encontrados pela diferença entre a quantidade de grupos do carbonato de sódio e a quantidade obtida pela titulação com bicarbonato de sódio (Equação 4); e os grupos fenólicos são determinados pela diferença entre a quantidade obtida com hidróxido de sódio e a quantidade obtida com carbonato de sódio (Equação 5).

$$mEq_{grupos} = \frac{V_t \times V_b \times (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (2)$$

$$G_C = V_{\text{bicarbonato de sódio}} \quad (3)$$

$$G_L = V_{\text{carbonato de sódio}} - V_{\text{bicarbonato de sódio}} \quad (4)$$

$$G_F = V_{\text{hidróxido de sódio}} - V_{\text{carbonato de sódio}} \quad (5)$$

Onde:

GC = Grupos carboxílicos

GL = Grupos lactônicos

GF = Grupos fenólicos

V = Volume gasto na titulação

Efeito da concentração do bioissorvente na remoção de íons Cd (II) e Pb (II)

O efeito da concentração da biomassa na retenção dos metais estudados foi verificado por 240 minutos nas concentrações de 2, 4, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 gramas do bioissorvente, sob agitação à temperatura ambiente, em solução metálica mista de concentração 25 mg L⁻¹, contendo íons Cd (II) e Pb (II). Decorrido o período de agitação, a solução foi filtrada e submetida à leitura direta em absorção atômica.

Influência da concentração da solução metálica na remoção de íons Cd (II) e Pb (II)

A influência da concentração da solução metálica mista de íons Cd (II) e Pb (II) foi analisada a partir de soluções com concentrações de 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 mg L⁻¹. Para cada grama de biomassa foram adicionados 25 mL de solução mista de íons Cd (II) e Pb (II). A mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por um período de 240 minutos. Decorrido o tempo de agitação, as amostras foram filtradas e determinados os teores de metais por leitura direta em absorção atômica.

Caracterização do espectrofotômetro utilizado nas análises

Os teores de íons Cd (II) e Pb (II) foram determinados por leitura direta em absorção atômica. As concentrações residuais foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica por chama (VARIAN-modelo Espectra AA240), com chama de ar acetileno e com corretor de fundo com lâmpada de deutério. Os principais parâmetros operacionais do equipamento

foram calibrados pela leitura de uma solução de mg L⁻¹ de cádmio (II) e chumbo (II) em água deionizada (Tabela 1).

Tabela 1 - Condições de operação do FAAS na determinação de Cd (II) e Pb (II)

Condições de operação	Cd (II)	Pb (II)
Comprimento de onda (nm)	228,8	217,0
Fenda (nm)	0,5	1,0
Lâmpada (mA)	4,0	5,0
Corretor de Background	Sim	Sim

Fonte: Nascimento, J. M. et al. (2015).

Análise estatística

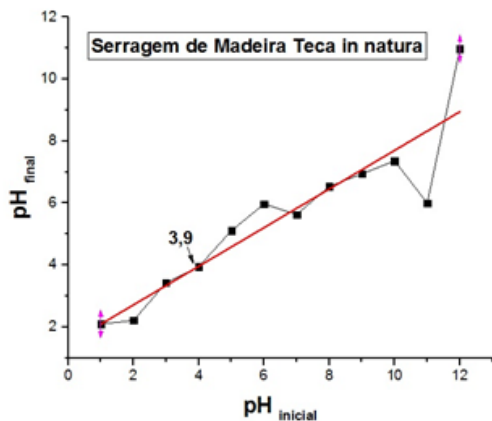
Os resultados experimentais foram obtidos através do valor médio \pm desvio padrão de três repetições das análises. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* Microsoft Excel.

Resultados e discussão

Ponto de Carga Zero

Entende-se por PCZ o ponto referente ao pH onde a superfície possui carga neutra (MORUZZI, et al., 2014). Neste estudo observou-se o PCZ do bioissorvente na faixa de 3.9, ou seja, nessa faixa de pH, a superfície da biomassa em estudo não possui cargas, sendo, portanto, de caráter neutro. Isso significa que, em faixas de pH abaixo de 3.9, a bioissorção é predominante de cargas negativas e, acima do pH 3.9, a bioissorção é predominante de cargas positivas. Na figura 1, está representado o Ponto de Carga Zero (PCZ) para a serragem de Teca *in natura*.

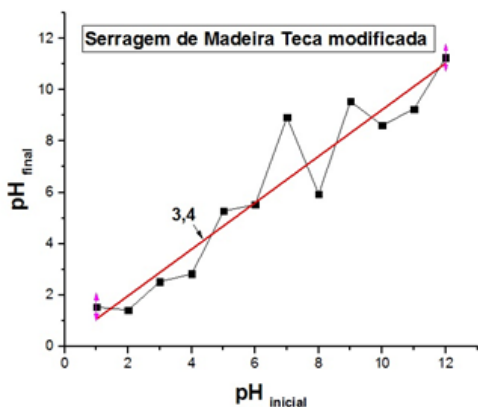
Figura 1 – Ponto de Carga Zero da biomassa serragem de madeira Teca *in natura*



Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

De acordo com este estudo, observou-se o PCZ do biossorvente na faixa de 3.4, indicando que, nessa faixa de pH, a superfície da biomassa em estudo não possui cargas, sendo, portanto, de caráter neutro (RIBEIRO, 2011). Isso mostra que em faixas de pH abaixo de 3.4, a biossorção é predominante de cargas negativas e, acima do pH 3.4, a biossorção é predominante de cargas positivas. Na figura 2, está representado o PCZ da serragem de Teca modificada com ácido cítrico.

Figura 2 – Ponto de Carga Zero da biomassa serragem de madeira Teca modificada com ácido cítrico



Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Grupos básicos

Os resultados demonstram que a serragem *in natura* de teca teve um maior número de grupos básicos em relação à biomassa modificada com ácido cítrico. Oliveira (2014), em seus estudos com carvão ativado polimérico esférico, constatou que a superfície do material analisado continha um maior número de grupos ácidos do que grupos básicos. Na tabela 2, estão representadas as quantidades de grupos básicos observados na superfície da biomassa por meio da metodologia de Boehm, em mEq g⁻¹.

Tabela 2 – Quantidades de grupos básicos presentes na serragem de Teca

Biomassa	Quantidade de grupos (mEq g ⁻¹)
Serragem de Teca <i>in natura</i>	893,00
Serragem de Teca modificada	300,84

Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Grupos ácidos

Os resultados demonstraram que a serragem de Teca possui grupos carboxílicos em sua superfície, sendo o maior número encontrado na biomassa que recebeu tratamento com ácido cítrico, pois o objetivo desse tratamento era aumentar a quantidade desses grupos na superfície do biossorvente em estudo (RODRIGUES, et al., 2006).

Os grupos lactônicos e fenólicos não foram detectados pela metodologia de Boehm para as duas formas de biomassa utilizadas no estudo. Souza et al. (2009), em seu estudo com carvão ativo granular, encontrou maior quantidade de grupos ácidos carboxílicos, sendo os grupos lactônicos e

fenólicos encontrados em menor quantidade. A não detecção de grupos lactônicos e fenólicos, neste estudo, podem ser justificados pelo fato de esses grupos serem considerados relativamente fracos e se dissociarem em valores de pH mais altos. Na tabela 3, estão representados os valores observados referentes às quantidades de grupos ácidos presentes na biomassa em estudo.

Tabela 3 – Quantidade de grupos ácidos presentes na serragem de Teca

Biomassa	Quantidade de grupos (mEq g ⁻¹)		
	Carbó-xílicos	Lactô-nicos	Fenólicos
Serragem <i>in natura</i>	130,80	*	*
Serragem modificada	679,44	*	*

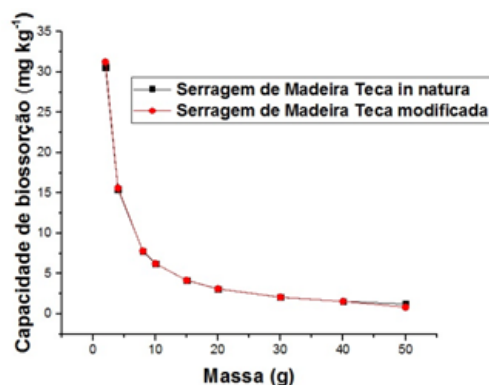
Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Nota: *Abaixo do limite de detecção.

Efeito da concentração do biossorvente na remoção de íons Cd (II) e Pb (II)

Os resultados demonstraram que, para o íon Cd (II), as biomassas *in natura* e modificadas apresentaram capacidades de retenção similares evidenciando que a modificação da superfície da biomassa por ácido cítrico não influenciou o processo de biossorção. Souza et al. (2008), em seus estudos de biossorção do íon Cd (II), encontrou a sua maior capacidade de biossorção para a biomassa *S. subterrânea* SPC 1431 (8,27 mg g⁻¹). Na figura 3, estão representados os valores observados de capacidade de biossorção em relação à concentração do biossorvente para o íon Cd (II).

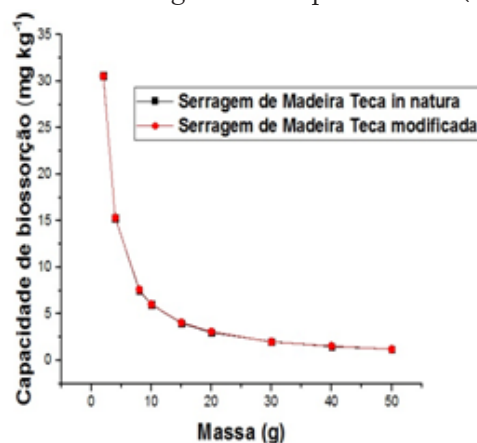
Figura 3 – Capacidade de biossorção da serragem de Teca para o íon Cd (II)



Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Observou-se o mesmo comportamento evidenciado na figura 3, onde as biomassas *in natura* e modificada com ácido cítrico apresentaram comportamentos semelhantes. Chaves, et al. (2007), em seus estudos de cinética de adsorção de corante índigo carmin com biomassa fúngica *in natura* e modificada, constatou que a modificação da superfície da biomassa favoreceu o processo de adsorção. Na figura 4, estão representados os valores observados de capacidade de biossorção em relação à concentração do biossorvente para o íon Pb (II).

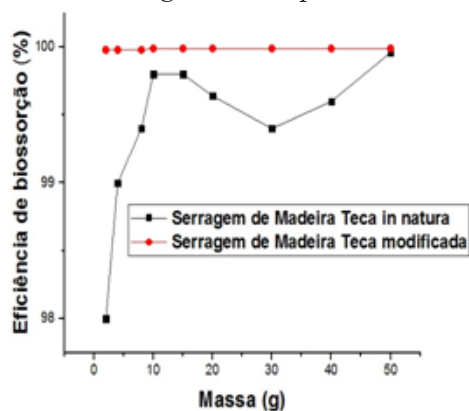
Figura 4 – Capacidade de biossorção da serragem de Teca para o íon Pb (II)



Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Os resultados evidenciaram que, para o íon Cd (II), a serragem de Teca apresentou melhor eficiência de bioissorção, além de atingir o equilíbrio de sorção nas primeiras concentrações. A biomassa *in natura* apresentou aumento da eficiência de remoção, conforme a concentração do bioissorvente aumentava, entretanto na concentração de 25 gramas apresentou um decréscimo de retenção, justificado pela saturação dos sítios ativos da superfície da biomassa. Moreira et al. (2009), em seus estudos de bioissorção com bagaço de caju, constatou que as melhores taxas de retenção de metais foram encontradas na biomassa modificada. Na figura 5, está representada a eficiência da serragem de Teca na bioissorção do íon Cd (II).

Figura 5 – Eficiência de bioissorção da serragem de Teca para o íon Cd (II)

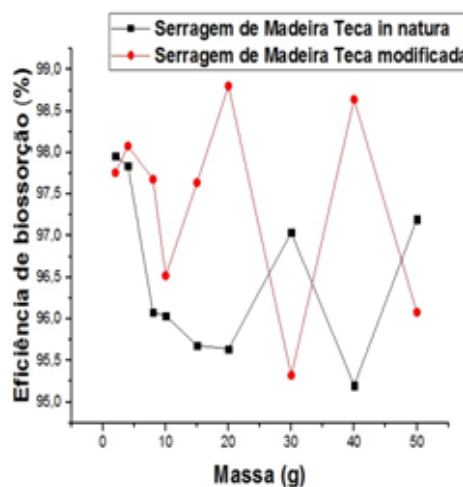


Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Observa-se que o íon Pb (II) apresentou comportamento diferente do íon Cd (II), pois nenhuma biomassa atingiu o equilíbrio de bioissorção. A análise da Figura 6 demonstrou que, no processo de bioissorção, o íon Cd (II) influenciou o processo de bioissorção do íon Pb (II), já que se visualiza, em várias concentrações, um decréscimo na eficiência de bioissorção. Shinzato et

al. (2009), em seus estudos comparando a adsorção de íons Pb (II) e Cr (III), constatou que o íon Pb (II) foi mais bem sorvido por solução de zeólitas naturais. Na figura 6, está representada a eficiência da serragem de Teca na bioissorção do íon Pb (II).

Figura 6 – Eficiência de bioissorção da serragem de Teca para o íon Pb (II)

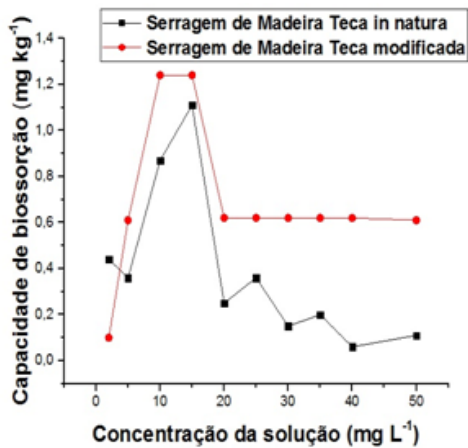


Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Influência da concentração na remoção de íons Cd (II) e Pb (II)

Nas figuras 7 e 8, estão representados para o estudo da capacidade de bioissorção dos íons Cd (II) e Pb (II) em relação à concentração da solução mista das espécies metálicas em estudo. Os resultados demonstraram que a biomassa modificada apresentou melhor capacidade de bioissorção para o íon Cd (II) do que a *in natura* (Figura 7). Isso já era esperado, pois a modificação possui o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos presentes na biomassa (RODRIGUES, et al., 2006). A partir da concentração de 20 mg L⁻¹, a biomassa modificada atinge o equilíbrio de sorção, enquanto que a biomassa *in natura*, nessa concentração, apresentou um decréscimo na sua capacidade de bioissorção.

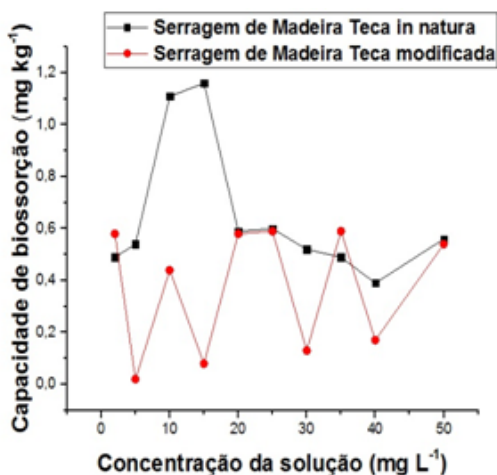
Figura 7 – Capacidade de biossorção da serragem de Teca para o íon Cd (II)



Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Na figura 8, está representada a capacidade de biossorção da biomassa para o íon Pb (II), em relação ao estudo da concentração da solução metálica. Os dados evidenciaram que o mesmo comportamento encontrado para o íon Pb (II), no estudo da concentração do biossorvente, foi visualizado no estudo de concentração metálica, onde

Figura 8 – Capacidade de biossorção da serragem de Teca para o íon Pb (II)

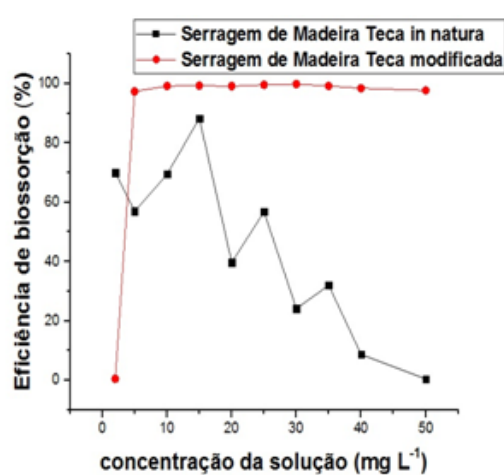


Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

se observa que a competição entre os sítios ativos, presentes na biomassa pelos íons Cd (II) e Pb (II) evidenciaram que o íon Pb (II) sofreu influência no processo de biossorção. Tagliaferro et al. (2011), em seus estudos de adsorção com íons chumbo, cádmio e prata, através de óxido de nióbio (V) hidratado, constatou que o íon com melhor capacidade de adsorção foi o chumbo.

Nas figuras 9 e 10, estão representadas as eficiências de biossorção para o íon Cd (II) e Pb (II), respectivamente, em relação ao estudo da concentração da solução mista metálica. Na figura 9, é mostrada a eficiência de biossorção para o íon Cd (II), onde se observou que apenas a biomassa modificada com ácido cítrico atingiu o equilíbrio de biossorção, enquanto que a biomassa *in natura* apresentou um decréscimo de retenção evidenciando que os sítios ativos da biomassa estavam saturados. Pino (2005), em seus estudos com biossorção de metais pesados Cd (II), Cr (III) e Cr (VI), utilizando pó da casca de coco verde, observou que o

Figura 9 – Eficiência de biossorção da serragem de Teca para o íon Cd (II)

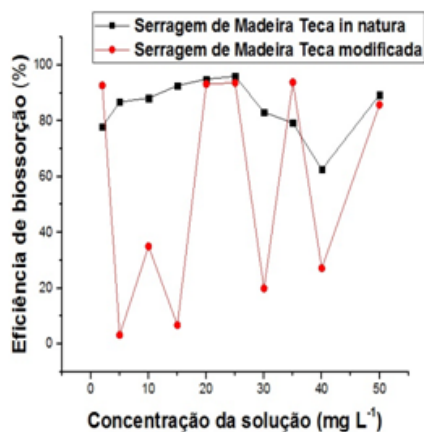


Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

íon Cd (II) obteve melhor retenção quando comparado aos outros metais, variando a concentração da solução metálica.

Na figura 10, está representada a eficiência de remoção para o íon Pb (II) segundo a concentração dos íons em estudo. Na análise, evidenciou-se que a eficiência de retenção da biomassa modificada apresentou muitas oscilações, demonstrando, que durante o processo de bioissorção, o ativamento não favoreceu a sorção do íon Pb (II). Para Rodrigues et al. (2006), a modificação com ácido cítrico possui a finalidade de melhorar o processo bioissorativo, entretanto, observou-se que a biomassa modificada não atingiu o equilíbrio de sorção.

Figura 10 – Eficiência de bioissorção da serragem de Teca para o íon Pb (II)



Fonte: Nascimento J. M. et al. (2015).

Considerações Finais

A serragem de Teca (*Tectona grandis*) modificada com ácido cítrico e *in natura* mostrou-se eficiente na bioissorção dos metais potencialmente tóxicos, Cd (II) e Pb (II), demonstrando boa capacidade de bioissorção das espécies metálicas em solução mista.

O estudo da capacidade de bioissorção, segundo a concentração do bioissorvente para a remoção de íons Cd (II) e Pb (II), evidenciou que os metais em estudo possuem capacidades de bioissorção semelhantes, e a modificação da superfície da biomassa com ácido cítrico não influenciou o processo bioissorativo. A eficiência de bioissorção, segundo a concentração do bioissorvente, demonstrou que o íon Cd (II) foi mais bem sorvido que o íon Pb (II), além de revelar que a biomassa modificada possuiu melhor taxa de retenção que a *in natura*.

O estudo que avaliou a melhor concentração de solução metálica para a bioissorção ressaltou que, para a capacidade de retenção das espécies metálicas, a biomassa modificada apresentou melhor desempenho para o íon Cd (II), enquanto que a *in natura* apresentou melhor desempenho para o íon Pb (II). O percentual de remoção das espécies metálicas, segundo a concentração dos íons em solução aquosa, destacou que o íon Cd (II) possuiu melhor eficiência de bioissorção do que o íon Pb (II).

Referências

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

BOZIC, D. et al. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. **Ecological Engineering**, v. 58, n. 1, p. 202 – 206, 2013.

CALFA, B. A.; TOREM, M. L. Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 60, n. 3, p. 537-542, 2007.

CHAVES, K. O. et al. Cinética da adsorção de corante índigo carmin em biomassa fúngica morta de *Aspergillus niger* tratado alternadamente com soluções ácida e alcalina. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE E NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2., 2007, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: CONNEPI, 2007.

COLLA, L. M.; HEMKEMEIER, M.; GIL, A. S. L. Biossorção de cádmio e produção de biossurfactantes por fungos filamentosos em fermentação submersa. **Revista CIATEC – UPF**, v. 4, n. 1, p.1-10, 2012.

CONAMA. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, nº 053, de 18 mar. 2005. p. 58-63.

ELANGOVAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 152, n. 1, p. 100-112, 2008.

FIORENTIN, L. D. et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.163, n. 1, p. 68-77, 2010.

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

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual do Maringá, Maringá, 2009.

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

MORUZZI, R. B. et al. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014.

NASCIMENTO, J. M. et al. Biossorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando a biomassa Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) modificada com ácido cítrico. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 8, n. 1, p. 57-69, 2014.

OLIVEIRA, K. L. C. **Produção de carvão ativado polimérico esférico a partir de resinas de troca iônica exaurida**. 2014. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) – Universidade Estadual do Goiás, Goiânia, 2014.

PAVAN, F.A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p. 703-712, 2008.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PINO, G. A. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – estudo de caso. **Tecnol. Metal., Mater. Min.**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2011.

PURKAYASTHA, D.; MISHRA, U.; BISWAS, S. A comprehensive review on Cd (II) removal from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, n. 2, p. 105-128, 2014.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

RIBEIRO, G. C. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni (II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrus reticulata* Blanco) como bioadsorvente**. 2011. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com Ácido Cítrico. **Eng. Sanit. Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

SCHMITZ, R.; MAGRO, C. D.; COLLA, L. M. Aplicações ambientais de microalgas. **Revista CIATEC – UPF**, v.4, n. 1, p.48-60, 2012.

SELATNIA, A. et al. Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Hydrometallurgy**, v. 75, n. 1, p. 11-24, 2004.

SHINZATO, M. C. et al. Remoção de Pb (II) e Cr (III) em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do paraná. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p.1989-1994, 2009.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais potencialmente tóxicos. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

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

SOUZA, R. S. et al. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **Acta amazônica**, v.39, n. 3, p. 661-668, 2009.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.