



ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA BIOSORÇÃO DE Pb (II) EM BATELADA SEM AGITAÇÃO UTILIZANDO CASCA DE URUCUM

KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE BIOSORPTION OF Pb(II) IN BATCH AND WITHOUT AGITATION USING ANNATTO SHELLS

P. A. S. COSTA¹, C. M. COELHO¹, K. A. S. C. V. RIANI¹, F. V. LUZ¹, L. M. N. ALMEIDA¹, C.R. SOUZA¹, J. S. GONÇALVES¹ and C. M. F. SANTOS^{*,1}

¹ Centro Universitário UNA, Instituto de Engenharia e Tecnologia, Belo Horizonte, MG, Brazil

*Corresponding author Centro Universitário UNA, Instituto de Engenharia e Tecnologia, Belo Horizonte, Minas Gerais., Phone: +55 31 32357368
e-mail address: carolinamaria.fs@gmail.com (C. M. F. SANTOS).

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2018-03-22

Accepted 2018-05-03

Available online 2018-30-06

palavras-chave

Biossorção

Cinética

Termodinâmica

Casca de Urucum

keywords

Biosorption

Kinetic

Thermodynamic

Annatto shells

ABSTRACT

The study of the removal of heavy metals through biosorption using natural and alternative materials is a great importance in the treatment of effluents, improving the reduction of environmental impacts. In addition, sustainable and low-cost materials which are usually discarded can be used as sorbent, as annatto shells. In this work, the biosorption of Pb (II) ions in batch system without agitation using annatto shells as biosorbent was performed, at 32°C and 40°C. The biosorbent particles were characterized according to their size, kinetic and thermodynamic parameters, furthermore, its mechanisms were studied. It was possible to verify the biosorption efficiency under these conditions, achieving removals of more than 85% of lead in dilute aqueous solutions. The kinetic model that describes the process was the pseudo-second order, the activation energy is 77.36 kJ mol⁻¹ and the biosorption can be classified as chemical. In addition, the process proved to be non-spontaneous and exothermic.

RESUMO

O estudo da remoção de metais pesados através da biossorção utilizando materiais naturais e alternativos possui grande importância em tratamento de efluentes, promovendo a redução dos impactos ambientais. Além disso, materiais sustentáveis de baixo custo e que geralmente são descartados podem ser usados como adsorventes, como a casca de urucum. Neste trabalho, realizou-se a biossorção de íons Pb (II) em batelada utilizando casca de urucum como biossorvente, nas temperaturas de 32 e 40°C. Caracterizou-se as partículas do biossorvente quanto ao seu tamanho, estudou-se a cinética e os mecanismos da biossorção, bem como seus parâmetros termodinâmicos. Foi possível verificar que a eficiência da biossorção do chumbo nessas condições, atingindo remoções superiores a 85% dessa espécie metálica em soluções aquosas diluídas. O modelo cinético que descreve o processo foi o de pseudo-segunda ordem, a energia de ativação de 77,36 kJ mol⁻¹ e a biossorção pode ser classificada como química. Ademais, o processo mostrou-se não espontâneo e exotérmico.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

Devido ao avanço tecnológico e industrial, cresce a preocupação com o descarte de resíduos contaminados por metais pesados que causam impactos ambientais e riscos à população. Diante disso, vêm sendo estabelecidos padrões de menores concentrações para substâncias potencialmente tóxicas presentes em efluentes (JIMENEZ *et al.*, 2004). Dessa forma, os métodos de tratamento de água contaminada por metais tóxicos, assim como a escolha de um processo sustentável que consiga remover de forma eficaz uma máxima quantidade de contaminante, são de extrema importância.

Metais potencialmente tóxicos, como o chumbo (Pb), possuem larga aplicação industrial. Esse metal é essencial para diversas áreas de produção, e está presente nos setores automobilístico, aeronáutico, naval, bélico, de revestimento, entre outros (ICZ, 2016). Cerca de 70% de sua produção mundial é usada na fabricação de baterias automotivas e na indústria de chumbo-ácido (CONTI, 2015). O chumbo é um dos principais metais encontrados nas águas brasileiras, conferindo riscos ao meio ambiente e à sociedade, visto que trata-se de um dos elementos químicos mais prejudiciais à saúde humana (FONTANA *et al.*, 2016; MORAES *et al.*, 2011).

As legislações que regulamentam a concentração máxima de metais em efluentes para que os mesmos sejam lançados no meio ambiente têm se tornado cada vez mais rigorosas. De acordo com a Resolução nº 430/2011 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão responsável por regulamentar o descarte de efluentes no Brasil, a concentração máxima de chumbo permitida no descarte de efluentes em corpos receptores é de 0,5 mg L⁻¹ (TEIXEIRA, 2011).

Convencionalmente são utilizados processos físico-químicos para a retirada de metais pesados de efluentes líquidos. Alguns desses processos são a sedimentação, filtração, eletrolise, floculação e/ou precipitação e adsorção. Entretanto, alguns desses métodos podem ser complexos, possuir baixa eficiência e alto custo (SILVA *et al.*, 2014). Dentre esses, a adsorção tem sido cada vez mais aplicada, porém, os materiais adsorventes utilizados, como o carvão ativado, possuem custos elevados. Desta forma, novos materiais como os biossorventes, adsorventes de origem natural, vêm sendo testados (MOREIRA *et al.*, 2009).

1.2 Mecanismos da biossorção e fatores interferentes

A biossorção, técnica de tratamento baseada na transferência de massa que objetiva a concentração de uma espécie química contaminante na interface entre duas fases, vem sendo testada para o tratamento de metais como o chumbo em águas residuais (FONTANA *et al.*, 2016; LEJA, 1982). Esse método tem se mostrado atrativo devido aos baixos custos operacionais e à minimização da geração de resíduos químicos, por ser uma alternativa de grande eficiência. Além disso, o biossorvente pode ser obtido através de resíduos sólidos gerados a partir do processamento de matérias-primas vegetais. A capacidade de adsorção dos biossorventes permite sua

aplicação para o tratamento de efluentes muito diluídos (FONTANA *et al.*, 2016).

O mecanismo de adsorção baseia-se na adesão de partículas (adsorbato) na superfície de um material (adsorvente) através do contato entre elas, após um determinado tempo. A adsorção pode ser analisada em várias etapas, sendo fundamentada na movimentação das moléculas do adsorbato para a superfície do adsorvente e a difusão dessas para o interior dos poros do adsorvente, a partir da sua superfície (ALVES, 2013). De acordo com as forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção química, física e eletrostática (SOUSA *et al.*, 2007). Entre as vantagens dessa técnica estão a facilidade de operação e recuperação do adsorvente (ZUIM, 2010).

A adsorção física em fase líquida é geralmente um processo exotérmico que apresenta baixo calor de adsorção e não requer ativação dos sítios do adsorvente (ALVES, 2013; RUTHVEN, 1984). As moléculas do adsorbato interagem fracamente com as moléculas do adsorbato e as interações intermoleculares são da grandeza das forças de Van der Waals, ocorrendo em mono ou multicamadas (ALVES, 2013).

Por sua vez, a adsorção química envolve interações fortes, ou seja, é caracterizada por ligações químicas, ocorrendo apenas em monocamada. Nesse processo, é necessária ativação dos sítios do adsorvente e a reação pode ser irreversível (GUELF, 2007). As entalpias envolvidas são da grandeza das reações químicas e podem ser positivas ou negativas (reações endotérmicas ou exotérmicas) (ALVES, 2013; GUELF, 2007).

O processo inverso à adsorção é denominado dessorção (SOUZA *et al.*, 2012). Esse processo consiste no transporte de massa de uma superfície sólida para a fase líquida, e ocorre de forma simultânea ao mecanismo de adsorção. Ambos os fenômenos competem entre si. (FALLEIROS, 2016; SOBRINHO, 2014). Após determinado tempo, o processo entra em equilíbrio, ou seja, o número de moléculas adsorvidas é igual ao número de moléculas dessorvidas (GUELF, 2007).

Vários fatores podem influenciar o processo de biossorção de um metal, como as características dos adsorventes, o pH e a temperatura do sistema. Adsorção é um fenômeno que ocorre na superfície de um adsorvente, por isso a quantidade adsorvida é proporcional a área superficial do material usado como adsorvente. Quando as partículas são maiores, grande parte da superfície interna torna-se inacessível, pois a resistência à difusão é maior (SILVA *et al.*, 2014). O efeito do pH da solução é de suma importância, podendo também afetar a carga superficial do adsorvente pela ionização de grupos funcionais presentes na superfície. Em valores de pH baixos, ocorre competição entre as espécies metálicas e os íons H⁺, entretanto, valores de pH elevados podem ocasionar a precipitação do metal (FONTANA *et al.*, 2016; MOURA, 2001).

Neste processo a elevação da temperatura pode reduzir a adsorção física, pois, as moléculas adsorvidas têm energias vibracionais maiores sendo, consequentemente, dessorvidas da superfície (COLOMBO *et al.*, 2014). Pode também ocorrer aumento na energia das moléculas, na taxa de difusão

intrapartícula, no potencial químico e na solubilidade do adsorbato (SILVA *et al.*, 2014). Já a adsorção química pode ser favorecida pelo aumento da temperatura (GUELF, 2007). A velocidade de agitação é outro fator importante no processo por influenciar na homogeneização do adsorbato na solução e, desta forma, o poder de adsorção é favorecido com a elevação da velocidade de agitação (FONTANA *et al.*, 2016).

1.3 Casca de urucum e suas características

Um material que pode ser avaliado quanto a sua eficácia na remoção de metais em águas residuais é a casca do urucum. O urucum (*Bixa orellana*) é encontrado em abundância no Brasil e a substância de interesse industrial é a bixina, pigmento presente na semente do fruto, utilizada principalmente para fabricação de corantes. No entanto, sua casca possui baixo valor agregado, sendo muitas vezes descartada (FONTANA *et al.*, 2016).

No trabalho conduzido por Fontana *et al.* (2016), a partir da caracterização da casca do urucum, foi possível observar que o biossorvente utilizado possui grande complexidade devido à presença de diversos grupos funcionais. Após a adsorção utilizando um sistema de batelada com agitação, o autor verificou que os grupos funcionais presentes no adsorvente apresentaram envolvimento na biossorção.

1.4 Possibilidade de recuperação do metal e biossorvente

Após o processo de biossorção, metal e biossorvente podem ser recuperados por processos de dessorção do metal utilizando ácidos e soluções salinas (MONTEIRO, 2009). A recuperação utilizando solução ácida pode ser realizada através da imersão do biossorvente em ácido permitindo que os grupos carbonilos, carboxilos e hidroxilos, tornem-se protonados impossibilitando a atração de íons metálicos. Consequentemente, esses íons são liberados na fase líquida ácida (SOUZA *et al.*, 2015). A recuperação do íon Pb^{2+} é possível por meio da utilização de soluções que contenham Na^+ , podendo-se obter uma eficiência de até 94% (SHINZATO, 2007). A solução que resulta do processo de dessorção com soluções ácidas e salinas é rica em metal e pode-se utilizar a técnica eletroquímica, que consiste na passagem de uma corrente em que os íons chumbo se transformam em chumbo metálico formando uma camada na superfície do eletrodo, que pode ser facilmente separada e reutilizada como matéria-prima para outro processamento (ROCHA, 2002).

Outra opção para o biossorvente utilizado no processo de biossorção é a incineração usando temperaturas moderadas. Essa prática possibilita uma diminuição do volume do material que foi convertido em sólido para que ele possa ser descartado em aterros adequados (MONTEIRO, 2009).

1.4 Objetivo

Avaliar a eficiência da remoção de íons $Pb(II)$ utilizando casca de urucum como biossorvente, a partir da biossorção em sistema de batelada sem agitação, e realizar um estudo cinético e termodinâmico do processo. Como objetivos secundários, pretende-se caracterizar a casca de urucum utilizada no processo quanto a sua granulometria e avaliar os mecanismos da biossorção.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Equipamentos e procedimentos de análise

A massa de biossorvente a ser colocada em cada erlenmeyer foi pesada em balança Shimadzu modelo AY220 e as leituras de pH das soluções realizadas em potenciômetro Quimis modelo Q-400A. Utilizou-se banho termostático Hermoquímica modelos HM1003 nas temperaturas de 32 e 40°C para o experimento da biossorção em batelada sem agitação.

As análises da quantidade de chumbo remanescente nas amostras foram realizadas no laboratório de Processamento e Análise Química de Minerais e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) com o uso de espectrofotômetro de absorção atômica GBC modelo Avanta. Utilizou-se lâmpada de análise de chumbo da marca GBC com comprimento de onda de 217 nm e corrente de 5 mA. Inicialmente, as amostras foram submetidas à filtração para retirada de resíduos sólidos, e posteriormente realizou-se 3 leituras para cada amostra. Foi utilizada a chama de acetileno em condições oxidantes e a calibração do aparelho foi realizada com padrões de 10, 25 e 50 mg L⁻¹ e a curva de calibração apresentou coeficiente de correlação (R^2) de 0,9942.

2.2 Reagentes

Foram utilizados reagentes com padrão analítico. Para a biossorção foi preparada solução de $Pb(II)$ a partir de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$), com pureza de 99%. Para o ajuste do pH em 4,5, foram utilizadas soluções 0,1 mol L⁻¹ de ácido nítrico (HNO_3) e de hidróxido de sódio ($NaOH$). O valor do pH utilizado foi escolhido com base no estudo conduzido por FONTANA *et al.* (2016), no intuito de evitar a interferência da precipitação do metal no processo de biossorção.

2.3 Preparo da casca de urucum

A casca do urucum utilizada como biossorvente foi seca à temperatura ambiente e triturada. Esse material foi submetido à análise granulométrica através do peneiramento, com o intuito de determinar o diâmetro médio das partículas de biossorvente a serem utilizadas no processo de biossorção.

A partir da análise, obteve-se a distribuição mássica retida em cada peneira (tabela 1). Após o peneiramento, a fração mássica retida no fundo da série foi descartada e através dos resultados calculou-se o diâmetro médio de aproximadamente 0,58 mm. Para a realização do experimento foi utilizada a mistura granulométrica.

Tabela 1 – Distribuição granulométrica da casca de urucum.

Malha (Mesh Tyler)	Fração mássica retida (X_i)
4	0,000
8	0,092
14	0,230
28	0,262
48	0,232
100	0,163
Fundo	0,021

2.4 Balanço de massa do processo de biossorção

A intensidade da capacidade de adsorção depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente, como das propriedades do adsorbato. As substâncias interagem com o adsorvente de forma diferente dependendo das condições do meio e do biossorvente utilizado (MOREIRA, 2010). O balanço de massa do processo de biossorção ou adsorção, representado nas equações de (1) a (5), é utilizado para determinar a

capacidade de adsorção (q), apresentada na equação 6, que representa a quantidade de metal adsorvida pelo adsorvente (mg g^{-1}) (COLOMBO *et al.*, 2014).

$$m_{\text{inicial adsorbato}} = m_{\text{final adsorbato}} + \Delta m_{\text{adsorbato}} \quad (1)$$

$$\Delta m_{\text{adsorbato}} = m_{\text{inicial adsorbato}} - m_{\text{final adsorbato}} \quad (2)$$

$$\Delta m_{\text{adsorbato}} = C_0 V_0 - C_f V_f \quad (3)$$

Sendo: ($V_0 = V_f = V$)

$$\Delta m_{\text{adsorbato}} = (C_0 - C_f) V \quad (4)$$

Sendo: ($\Delta m_{\text{adsorbato}} = m_{\text{adsorvida}}$)

$$q = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (5)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_f) V}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (6)$$

A concentração inicial (C_0) e final (C_f) do metal em solução são dadas em miligramas por litro (mg L^{-1}), o volume da solução (V) em litros (L) e a massa (m) em gramas (g).

A capacidade de biossorção para cada uma das amostras foi calculada a partir da Equação (6).

2.5 Estudo cinético e termodinâmico

Para o estudo cinético foram avaliados os efeitos das temperaturas de 32 e 40 °C na capacidade e tempo de biossorção. Foram utilizadas doze amostras de 25 mL de solução de chumbo com concentração inicial de 99,82 mg L^{-1} para cada temperatura analisada, em pH de 4,5 e dosagem de biossorvente de 20 g L^{-1} . Durante um período de duas horas, a cada dez minutos uma amostra referente a cada temperatura avaliada foi retirada do banho termostático, filtrada e armazenada em recipiente apropriado para posterior análise de chumbo remanescente.

Os modelos cinéticos e os parâmetros termodinâmicos foram ajustados com o auxílio do *software Microsoft Office Excel* considerando-se os resultados obtidos para a capacidade de biossorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudo cinético

Para as temperaturas de 32 e 40 °C foi plotado um gráfico da quantidade biossorvida em função do tempo (Figura 1) e verificou-se que para a menor temperatura o equilíbrio foi atingido no tempo 100 minutos e para a maior temperatura no tempo de 110 minutos. Observou-se que houve um processo de biossorção com maiores taxas nos primeiros minutos, seguido por um processo mais lento.

Obteve-se uma remoção máxima de aproximadamente 91% na temperatura de 32°C e de aproximadamente 87% na temperatura de 40°C, o que revela um elevado percentual de remoção para a biossorção realizada em batelada e sem agitação.

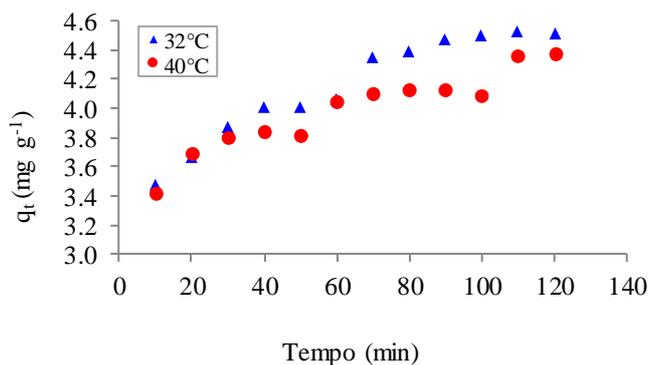


Figura 1 - Capacidade de biossorção em função do tempo.

Informações sobre o comportamento adsorbato-adsorvente no processo de biossorção podem ser obtidas através de modelos cinéticos como o de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de Elovich e de difusão intrapartícula (ALVES, 2013). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren (1898), está baseado na capacidade de adsorção do sólido e pode ser definido pela equação 7, em que q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) (FONTANA *et al.*, 2016).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (7)$$

O mecanismo de pseudo-segunda ordem considera que o processo é controlado pela adsorção química e baseia-se na capacidade do adsorvente. A forma linear desse modelo é dada pela equação 8, onde k_2 é a constante de velocidade ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (ALVES, 2013; FONTANA *et al.*, 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

O modelo de Elovich envolve a quimiossorção e pode ser representado pela equação 9, onde a é taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e b é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1}) (FONTANA *et al.*, 2016; GUSMÃO, 2011).

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (9)$$

O modelo de difusão intrapartícula pode ser visto na equação 10, onde k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula e C (mg g^{-1}) é a constante relacionada com a espessura das camadas de difusão (ALVES, 2013; FONTANA *et al.*, 2016).

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (10)$$

Para verificar o comportamento cinético do processo de biossorção de Pb(II) em batelada e sem agitação utilizando casca de urucum como adsorvente, foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de Elovich e de difusão intrapartícula, como pode ser observado nas Figuras 2 a 5.

Através do ajuste dos modelos foram obtidos os dados da tabela 2. Verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, conforme pode-se observar pelos valores dos coeficientes de correlação (R^2) que foram superiores a 0,99 tanto para a temperatura de 32°C como para a temperatura de 40°C. Conseqüentemente, os valores da capacidade de

bioissorção no equilíbrio calculada através do modelo (q_e calculada) foram mais próximos da experimental (q_e experimental). Percebeu-se que a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) foi mais elevada para a temperatura de 40°C.

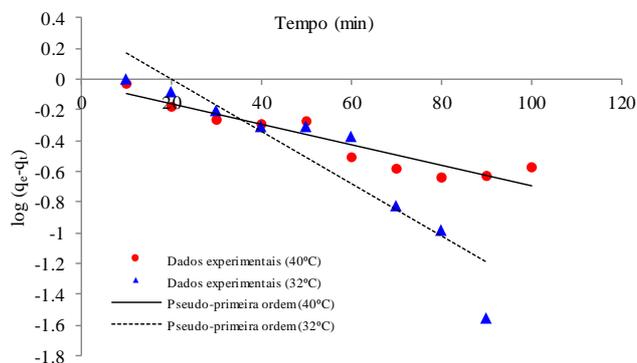


Figura 2 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem

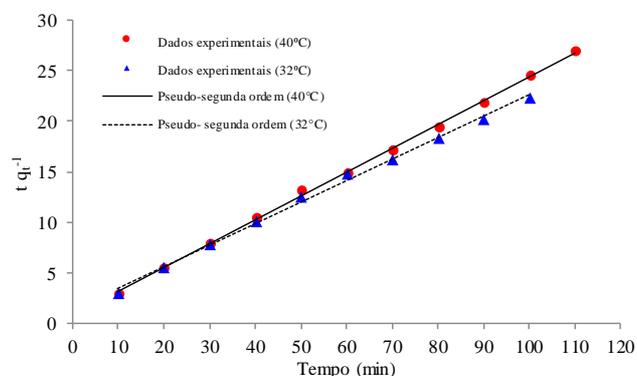


Figura 3 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

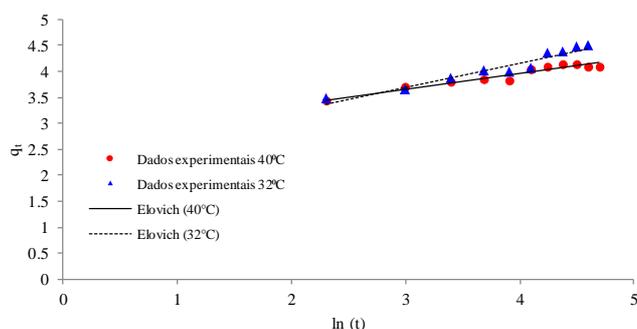


Figura 4 – Ajuste do modelo cinético de Elovich.

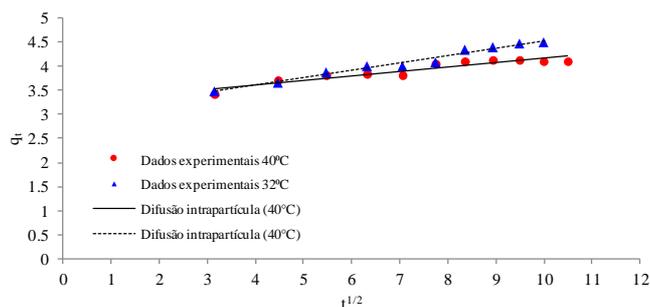


Figura 5 – Ajuste do modelo cinético de difusão intrapartícula.

Tabela 2 – Dados do ajuste dos modelos cinéticos para bioissorção de chumbo utilizando casca de urucum.

	Temperatura (°C)	
	32	40
q_e experimental ($mg\ g^{-1}$)	4,4952	4,3611
Pseudo-primeira ordem		
q_e calculada ($mg\ g^{-1}$)	2,1938	0,9482
k_1 (min^{-1})	0,0391	0,1543
R^2	0,8503	0,8824
Pseudo-segunda ordem		
q_e calculada ($mg\ g^{-1}$)	4,7125	4,2355
k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	0,0336	0,0732
R^2	0,9964	0,9991
Elovich		
a ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	70,8518	3445,7222
b ($g\ mg^{-1}$)	2,1706	3,3795
R^2	0,9443	0,9312
Difusão Intrapartícula		
k_{dif} ($mg\ g^{-1}\ min^{0,5}$)	0,091	0,1531
C ($mg\ g^{-1}$)	3,2482	2,9887
R^2	0,9744	0,8812

O comportamento cinético de um processo no qual o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta-se como o melhor ajuste, infere que o mecanismo de bioissorção de metais é controlado, principalmente por reações químicas que envolvem grupos funcionais do material do bioissorvente e as espécies metálicas (SOUZA *et al.*, 2015). Segundo Molina (2007), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode estar relacionado ao equilíbrio atingido por meio de reações químicas. De acordo com esse autor, a maioria dos estudos para metais divalentes revelaram que esse processo é melhor descrito pela pseudo-segunda ordem, sendo regido por forças relacionadas com o compartilhamento de elétrons entre o material e o metal.

3.2 Energia de ativação

A energia de ativação (E_a) é um parâmetro pelo qual pode-se estimar a barreira energética a ser superada pelo adsorbato da bioissorção, e leva em consideração a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem em diferentes temperaturas utilizando a lei de Arrhenius. Essa lei pode ser vista na equação 11, em que E_a ($J\ mol^{-1}$) é a energia de ativação, A ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) é a constante de Arrhenius, R ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) é a constante dos gases ideais, e T (K) é a temperatura da solução (FONTANA *et al.*, 2016).

$$\ln k_2 = \ln A + \frac{E_a}{RT} \tag{11}$$

Através da energia de ativação é possível prever se a bioissorção é física ou química. Na adsorção física as forças envolvidas são mais fracas, apresentando, geralmente, valores de energia de ativação menores que $4,2\ kJ\ mol^{-1}$ e em processos em que há adsorção, química os valores de E_a são, normalmente, maiores que esse valor (ROCHA *et al.*, 2012).

A E_a calculada para o processo foi de $77,36\ kJ\ mol^{-1}$. Dessa forma, verificou-se que o processo de bioissorção de Pb(II) em batelada e sem agitação utilizando casca de urucum como bioissorvente, trata-se de um processo de bioissorção química.

3.3 Estudo termodinâmico

Utilizando as variações da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) através das equações 12 e 13, em que k_d ($L g^{-1}$) é a relação entre a capacidade de adsorção e a concentração no equilíbrio, T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$), é possível investigar o comportamento termodinâmico da biossorção do Pb(II) pela casca de urucum (FONTANA *et al.*, 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (12)$$

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

O estudo de ΔG° é outro parâmetro importante para a caracterização de processos de biossorção, sendo através dele possível determinar a espontaneidade do processo. Quando o valor de ΔG° é negativo, tem-se reações espontâneas. Já ΔH° e ΔS° , quando apresentam valores positivos, determinam, respectivamente, que o processo é endotérmico (processo que ocorre com absorção de calor) e que há um aumento na aleatoriedade durante o processo de biossorção do íon metálico (FONTANA *et al.*, 2016).

Através do estudo termodinâmico caracterizou-se o processo de biossorção como não espontâneo (conforme evidenciado pelo valor positivo de ΔG°), exotérmico (por ΔH° ter apresentado valor negativo) e com diminuição de aleatoriedade (já que o valor de ΔS° foi negativo), conforme pode ser observado na Tabela 3. O processo de biossorção possui maiores possibilidades de ser químico com liberação de energia durante o processo de saída do íon metálico do meio aquoso e a sua retenção no adsorbato, havendo um estado posterior de maior organização. Esse fato pode ser fundamentado pela alta energia de ativação e pelo modelo de pseudo-segunda ordem ter apresentado melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 3 – Parâmetros termodinâmicos para a biossorção de chumbo utilizando casca de urucum.

Temperatura (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)*	ΔS° (kJ mol ⁻¹)*
32	1,8307	-33,5437	-0,1159
40	2,7581		

*Entre 32 e 40°C.

3.4 Proposta para estudos futuros

Sugere-se que o experimento seja realizado utilizando casca de urucum já recuperada por um método, como o eletroquímico, verificando a viabilidade desse processo de recuperação a partir da eficiência da remoção dos íons de chumbo das soluções aquosas. Em relação ao caráter não espontâneo observado na biossorção realizada, pode-se verificar a espontaneidade e a afinidade biossorvente-metal realizando o experimento em temperaturas diferentes das avaliadas neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

Através dos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que a biossorção do chumbo com a casca de urucum em um sistema em batelada sem agitação permitiu remoções superiores a 85% dessa espécie metálica em soluções aquosas diluídas. Isso mostra que o processo em repouso é eficiente e pode se mostrar como uma alternativa para projetos industriais

que visem o tratamento de efluentes contendo Pb(II). O modelo cinético que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de biossorção foi o de pseudo-segunda ordem, apresentando valores de R^2 próximos a 1 e capacidade de biossorção calculada próximo à verificada experimentalmente. O ajuste dos modelos para o estudo cinético permitiu obter informações sobre o comportamento biossorvente-metal possibilitando o conhecimento da velocidade de remoção da espécie de interesse. Esse entendimento do mecanismo da biossorção com o tempo é essencial no desenvolvimento de projetos de tratamentos de efluentes utilizando essa técnica.

Para os ensaios realizados, verificou-se energia de ativação de 77,36 kJ mol⁻¹ para a biossorção e, portanto, a mesma pode ser classificada como química. Além disso, o processo mostrou-se não espontâneo, exotérmico e com diminuição da aleatoriedade. O processo atingiu o equilíbrio entre 100 e 110 minutos nos processos realizados nas temperaturas de 32 e 40°C respectivamente, observando-se uma alta taxa de biossorção inicial acompanhada de um processo posterior mais lento.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário UNA por propiciar o desenvolvimento dos experimentos laboratoriais e ao laboratório de Processamento e Análise Química de Minerais e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelas análises químicas realizadas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, F. C. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2013.
- COLOMBO, A. *et al.* Biossorção do íon chumbo pela casca de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, XVIII, Belo Horizonte. Minas Gerais: Revista Águas Subterrâneas, suplemento, 2014, p. 1-13.
- CONTI, L. M. Proposta de simbiose industrial na cidade de Bebedouro (SP) para um processo de biossorção usando resíduos de laranja. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo. Lorena, SP, 2015.
- FALLEIROS, N. A. Adsorção. São Paulo: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2012. Available at: <http://www.pmt.usp.br/lpe/FisQ2/14_Adsorcao%2012.pdf>. Accessed on October 17th, 2016.
- FONTANA, K. B. F. *et al.* Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: Estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Revista Química Nova**, São Paulo, SP, v. XY, n. 00, p. 1-7, nov/2016.
- GUELFÍ, L. R. Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.
- GUSMÃO, K. A. G. Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.

- ICZ - INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. Mercado do chumbo. São Paulo, SP. Available at: <<http://www.icz.org.br/chumbo-mercado.php>>. Accessed on August 24th, 2016.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Revista Química Nova**, São Paulo, SP, v. 27, n. 5, p.734-738, set – out/2004.
- LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation, 1th ed., Plenum: New York, 1982.
- MOLINA, F. F. Biossorção aplicada a remoção de metais pesados de efluentes líquidos. Dissertação - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- MONTEIRO, R. A. Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.
- MORAES, A. B. V. D. *et al.* Biossorção de metais pesados. In: SIMPÓSIO DE BASE EXPERIMENTAL DAS CIÊNCIAS NATURAIS, IX, Santo André. Anais... São Paulo: Universidade Federal do ABC, 2011.
- MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.
- MOREIRA, S. A. *et al.* Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Revista Química Nova**, São Paulo, SP, v. 32, n. 7, p.1717-1722, 2009.
- MOURA, M. C. P. A. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.
- ROCHA, O. R. S. *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Revista Química Nova**, São Paulo, SP, v.35, n.7, p. 1369-1374, 2012.
- ROCHA, V. Paradoxo da reciclagem. **Revista Univerciência**, São Carlos, SP, a. 1, n. 2, p. 20-25, dez/2002.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Absorption and Absorption Process, 1th ed., Wiley: New York, 1984.
- SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, SP, v. 27/28, n. 1/2, p. 65-78, 2007.
- SILVA, J. L. B. C. *et al.* Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde e Ciência Online**, Campina Grande, PB, v. 3, n. 3, p. 137-149, set.-dez. 2014.
- SOBRINHO, G. A. N. Estudo da sorção e da contribuição da troca iônica na dinâmica do ¹³⁷Cs em solos altamente intemperizados. Dissertação (Mestrado em Radioproteção e Dosimetria) - Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- SOUZA, F. W. *et al.* Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Revista Química Nova**, São Paulo, SP, v.30, n.5, p. 1153-1157, 2007.
- SOUZA, J. V. T. M. *et al.* Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Revista Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, PR, v. 33, n. 1, p. 3-16, 2012.
- SOUZA, W. D. M. *et al.* Aplicação da casca de laranja para remoção de metais pesados: uma revisão. **Revista Química: ciência, tecnologia e ciência**, Mossoró, RN, v. 4, n. 1, p. 69-87, 2015.
- TEIXEIRA, I. Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Distrito Federal: CONAMA, 2011. Available at: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Accessed on September 4th, 2016.
- ZUIM, D. R. Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.