



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – ÁREA SANEAMENTO
AMBIENTAL

GISELLE SANTIAGO CABRAL RAULINO

**BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
e Zn^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM SECA DO FEIJÃO (*Phaseolus*
vulgaris L.) MODIFICADA: OTIMIZAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO
FATORIAL.**

FORTALEZA

2016

GISELLE SANTIAGO CABRAL RAULINO

**BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
e Zn^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM SECA DO FEIJÃO (*Phaseolus
vulgaris* L.) MODIFICADA: OTIMIZAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO
FATORIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: Doutor em Engenharia Civil – Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R189b Raulino, Giselle Santiago Cabral.
Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa usando a vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) modificada : otimização usando planejamento fatorial / Giselle Santiago Cabral Raulino. – 2016.
163 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
1. vagem seca do feijão. 2. metais tóxicos. 3. adsorção. 4. modificação química. 5. planejamento fatorial. I.
Título.

CDD 628

GISELLE SANTIAGO CABRAL RAULINO

**BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
e Zn^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM SECA DO FEIJÃO (*Phaseolus
vulgaris* L.) MODIFICADA: OTIMIZAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO
FATORIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: Doutor em Engenharia Civil – Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 24 de junho de 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Allan Nilson de Sousa Dantas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães
Universidade Estadual do Ceará

Prof. Dr. Diego de Quadros Melo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Universidade Federal do Ceará

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me concedeu graça e capacidade para a realização deste trabalho.

Ao meu marido Daniel e ao meu filho Yan pelo amor e carinho durante essa jornada.

À minha família, por tudo na vida – Amo vocês!

Ao prof. Ronaldo, pelo voto de confiança, orientação e conhecimentos transmitidos.

Aos companheiros de trabalho do grupo de adsorção e amigos Carlinha e Diego, pela grande contribuição intelectual neste trabalho e pelo apoio.

Aos amigos do LAT, pelas conversas, momentos de descontração (muitos!), ajuda nos experimentos e conhecimentos adquiridos: Allen, André Gadelha, André Henrique, Ari, Carlinha, Clérton, Crisiana, Daniel, Diego, Edmilson, Eliezer, Fábio, Jefferson, Jhonysson, Juliene, Leila, Lucas, Max, Mayza, Nataniela, Pablo, Itana, Raquel, Renata, Rouse, Thiago Coutinho e Vitor.

Agradecimento especial aos amigos Ari e Thiago Coutinho pelas dúvidas esclarecidas na parte de quimiometria.

Agradecimento especial aos meus braços direitos: Leila e Juliene, e aos estagiários, Franklin, Gabi e Ailla, pela grande ajuda na realização dos experimentos. Sem vocês eu não teria finalizado esse trabalho. Muito obrigada!

Agradecimento especial ao Edmilson pelas titulações do potencial de carga zero.

Aos colegas do curso de doutorado, pelos agradáveis momentos vividos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA).

A CAPES pela bolsa concedida durante o mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

*“No experiment is so dumb that it should
not be tried.”*

*“Nenhum experimento é tão tolo que não
deva ser tentado.”*

Walter Gerlach – Físico Alemão

RESUMO

Os resíduos sólidos oriundos de agroindústrias têm sido bastante estudados como potenciais adsorventes no tratamento de poluentes ambientais, como uma alternativa aos métodos de tratamento tradicionais. A fim de melhorar a capacidade de adsorção desses materiais, diferentes processos de modificações químicas são estudados na literatura. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar o processo de modificação ácida da vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) já submetida à pré-tratamento alcalino utilizando os ácidos tânico (FAT), poliacrílico (FPACRIL) e poliacrílico-co-acrilamida (FPAA) e avaliar seus desempenhos como adsorventes na remoção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa multielementar. Para isso o planejamento fatorial foi utilizado como ferramenta tanto na etapa de estudo das variáveis que afetam os processos de modificação quanto na etapa de otimização do processo adsorptivo. Na etapa de modificação, foi observado que somente a variável pH teve efeito significativo no processo de modificação com ácido tânico. Quando o agente modificante foi o ácido poliacrílico, tanto as variável concentração inicial quanto a massa mostraram-se significativas, enquanto a temperatura foi a única variável significativa na modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Os percentuais de remoção de todos os íons metálicos das soluções aquosas aumentaram em média 45% após modificação com os três ácidos. Os materiais que apresentaram melhor desempenho na etapa de modificação para os três ácidos foram caracterizados e as análises mostraram que a fração lipídica solúvel foi removida após o tratamento alcalino, melhorando a disponibilidade dos sítios adsorventes. Os materiais oriundos das três modificações apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 200 °C e não ocorreram alterações morfológicas. Os potenciais de carga zero encontrados situaram-se entre 2,91 e 3,59. O estudo do processo das variáveis que influenciam na capacidade de adsorção foi realizado em duas etapas. Primeiro um planejamento fracionário foi realizado e foi observado que as variáveis pH, concentração inicial e massa de adsorvente foram as variáveis mais significativas na capacidade de adsorção dos materiais estudados para quase todos os íons metálicos. Em seguida uma otimização utilizando um delineamento composto central rotacional foi realizada com as três variáveis citadas anteriormente. Os modelos quadráticos foram então obtidos e as superfícies de resposta foram construídas para os três materiais modificados. As melhores condições encontradas para remoção multi dos cinco metais foram: pH = 3,5; massa de adsorvente = 200 mg; concentração inicial dos íons metálicos = 4,5 mM, para os três materiais. Os valores preditos pelos modelos nas condições otimizadas foram comparadas a resultados experimentais e em geral, não diferem estatisticamente entre si. Dentre os três materiais obtidos, a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT) foi o que apresentou melhor performance, atingido a remoção de 1,0 mmol/g. Apenas FAT foi usado nos estudos de cinética e isoterma de adsorção. O estudo cinético indicou tempo de equilíbrio de 2 horas, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados. Os dados experimentais de isoterma de adsorção se ajustaram tanto ao modelo de Langmuir quanto ao de Freundlich. O material FAT foi comparado a um adsorvente comercial (carvão ativado) apresentando performance superior, resultando em capacidade de adsorção 75% maior que a capacidade do material comercial.

Palavras-Chave: Vagem seca do feijão, metais tóxicos, adsorção, modificação química, planejamento fatorial.

ABSTRACT

The solid waste coming from agro-industries have been extensively studied as potential adsorbents for the treatment of environmental pollutants, as an alternative to traditional treatment methods. In order to improve the adsorption capacity of these materials, several chemical modifications are studied in the literature. In this context, this study aimed to investigate the process of acid modification of dry bean pod (*Phaseolus vulgaris* L.) after alkaline pretreatment using tannic acid (FAT), polyacrylic (FPACRIL) and polyacrylic-co acrylamide (FPAA) and evaluate their performances as adsorbents for the removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} metal ions in multielement aqueous solution. For this the factorial design was used as a tool both in the stage of study of the variables that affect the modification process as the optimization stage of the adsorptive process. In the modifying step, it was observed that only the variable pH had a significant effect on the modification process with tannic acid. When the modifying agent was the polyacrylic acid both variable initial concentrations as weight were significant, while the temperature was the only significant variable in the modification with polyacrylic-co-acrylamide acid. The removal percentage of all metal ions from aqueous solutions increased on average by 45% after modification with the three acids. The best materials obtained in the modification step for the three acids were characterized and the analysis showed that the soluble lipid fraction was removed after the alkali treatment, improving the availability of adsorbent sites. The materials from the three modification showed good thermal stability to about 200°C and no morphological changes. The point of zero charge were between 2.91 and 3.59. The study of the process of the variables that influence the adsorption capacity was conducted in two stages. First a fractional experimental design was carried and was observed that the variables pH, initial concentration and mass of adsorbent were the most significant variables in the adsorption capacity of the materials studied for almost all metal ions. Then an optimization using a central composite design was performed. From the design, the quadratic models were obtained and the response surfaces were constructed for the three modified materials. The best conditions found for removal of five multi metals were: pH = 3.5; adsorbent mass = 200 mg; initial concentration of metal ions = 4.5 mM, for the three materials. The values predicted by the models in the optimized conditions were compared with experimental results and were statistically equal to the three materials. Of the three materials obtained, the dry bean pod modified with tannic acid (FAT) showed the best performance, achieving the removal of 1.0 mmol / g. Then FAT has been used in studies of kinetics and adsorption isotherm. The kinetic study indicated equilibration time of 2 hours, with the model of pseudo-second order been the best model that fit to the data. The experimental adsorption isotherm data set both the Langmuir model as the Freundlich. FAT material was compared to a commercial adsorbent (activated charcoal) featuring superior performance, resulting in adsorption capacity 75% greater than the capacity of the commercial material.

Keywords: Dry bean pod, toxic metals, adsorption, chemical modification, experimental design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção e consumo históricos do chumbo	22
Figura 2 - Representação simplificada da estrutura da celobiose (a) e lignina (b).....	31
Figura 3 - Principais sítios da celulose onde as reações de modificações químicas podem ocorrer.	35
Figura 4 - Um sistema pode ser representado por uma função ligando os fatores às respostas.	42
Figura 5 - Representação no plano cartesiano de um delineamento composto central rotacional para três fatores.....	44
Figura 6 - Vagem seca do feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) antes e depois de trituração.	45
Figura 7 – Estrutura molecular do ácido tânico (a), ácido poliacrílico (b), ácido poliacrílico-co-acrilamida (c) e glutaraldeído (d).....	46
Figura 8 – Etapas desenvolvidas no trabalho	46
Figura 9 – Fluxograma das etapas de modificação da vagem seca do feijão com ácido tânico.....	48
Figura 10 – Fluxograma das etapas de modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico ou poliacrílico-co-acrilamida.	49
Figura 11 - Gráficos de Pareto (a) e diagrama (b) dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido tânico.	59
Figura 12 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido tânico.....	60
Figura 13 - Gráficos de Pareto (a) e diagrama (b) dos efeitos principais e de interação das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial: C) no processo de modificação com ácido poliacrílico.	62
Figura 14 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido poliacrílico.	63
Figura 15 - Gráficos de Pareto (a) e diagrama (b) dos efeitos principais e de interação das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida.	65
Figura 16 - Gráfico dos efeitos principais das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida.	65
Figura 17 - Gráfico comparativo dos materiais modificados e bruto: a) em mmol/g e b) em %.	66

Figura 18 - Espectros de da vagem seca do feijão bruto (FB), feijão submetido a pré-tratamento alcalino (FNaOH2,5M) e materiais modificados (FAT, FPACRIL e FPAA).	69
Figura 19 - Curvas TGA e DTG da vagem seca do feijão modificada: a) ácido tânico, b) ácido poliacrílico e c) ácido poliacrílico-co-acrilamida.	71
Figura 20 - Curvas experimentais de titulação potenciométrica de massa: a) FAT, b) FPACRIL e c) FPAA.	73
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras bruta e modificadas: FB (a, b, c, d) FNaOH (e) FAT (f, g) FPAA (h) FPACRIL (i). As micrografias a, c, d, e, f, g, h representam aumento de 1000x. A micrografia b representa aumento de 2000x e a micrografia i representa aumento de 5000x.	74
Figura 22 - Gráficos de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em sistema multielementar na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).	79
Figura 23 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).	80
Figura 24 - Gráficos de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em sistema multielementar na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).	84
Figura 25 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).	85
Figura 26 - Gráficos de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).	89
Figura 27 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).	90
Figura 28 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).	94

Figura 29 - Gráficos de superfície de resposta dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).	98
Figura 30 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).....	104
Figura 31 - Gráficos de superfície de resposta dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).....	107
Figura 32 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).....	113
Figura 33 - Gráficos de superfície de resposta dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).....	116
Figura 34 - Gráfico comparativo dos materiais modificados (FAT, FPAA e FPACRIL) em três granulometrias diferentes: 35-60 mesh, 60 – 100 mesh e >100 mesh.	119
Figura 35 – Cinética de Adsorção dos íons metálicos na vagem seca do feijão modificado com ácido tânico. Condições: massa de adsorvente: 200 mg; pH: 4,0; volume de solução: 25mL; temperatura: 30 °C; agitação: 200 rpm; C_0 :(a) 0,3 mmol L ⁻¹ , (b) 1,0 mmol L ⁻¹ , (c) 4,5 mmol L ⁻¹	122
Figura 36 – Isotermas de Adsorção em sistema mono e multielementar dos íons metálicos na vagem seca do feijão modificado com ácido tânico. Condições: C_0 : 0,3 – 9 mmol L ⁻¹ , massa de adsorvente: 200 mg; pH: 4,0; volume de solução: 25mL; temperatura: 30 °C; agitação: 200 rpm, tempo: 2 horas.....	128
Figura 37 – Isotermas de Adsorção experimentais e teóricas em sistema monocomponente.	133
Figura 38 – Isotermas de Adsorção experimentais e calculadas pelos modelos obtidos no planejamento experimental.....	134
Figura 39 – Comparação entre o biossorvente modificado – FAT e carvão ativado.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção primária de metais e emissões globais ao solo (103 t/ano)	23
Tabela 2 - Valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.	24
Tabela 3 - Fontes de contaminação e toxicidade de íons metálicos.	28
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos processos de remoção dos metais pesados.	29
Tabela 5 – Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental para o ácido tânico e os ácidos poliacrílico e poliacrílico-co-acrilamida.	47
Tabela 6 – Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental fracionário para triagem das variáveis para adsorção em batelada dos três materiais modificados.	53
Tabela 7 – Níveis dos fatores estudados no delineamento composto central rotacional para otimização das variáveis para adsorção em batelada dos três materiais modificados.	54
Tabela 8 - Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.	56
Tabela 9 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (média e desvio padrão) para os fatores (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no planejamento experimental para modificação da vagem seca do feijão com ácido tânico.	58
Tabela 10 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (média e desvio padrão) para os fatores (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no planejamento experimental para modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico.	61
Tabela 11 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no planejamento experimental para modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico-co-acrilamida.	64
Tabela 12 - Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nos materiais: FB, FNaOH2,5M, FAT, FPAA, FACRIL.	67
Tabela 13 - Valores de pH_{PCZ} dos três materiais estudados.	72
Tabela 14 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental fração meia usando a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).	76
Tabela 15 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental fração meia usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).	82

Tabela 16 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental fração meia usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAAA).....	87
Tabela 17 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental DCCR usando a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).....	92
Tabela 18 - Valores de capacidade de adsorção preditos pela função otimização e experimentais para FAT.....	101
Tabela 19 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental DCCR usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).....	102
Tabela 20 - Valores de capacidade de adsorção preditos pela função otimização e experimentais para FPACRIL.....	109
Tabela 21 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental DCCR usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).....	111
Tabela 22 - Valores de capacidade de adsorção preditos pela função otimização e experimentais para FPAA.....	118
Tabela 23 - Valores experimentais e parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca modificada com ácido tânico.	124
Tabela 24 - Valores experimentais e parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca modificada com ácido tânico.	124
Tabela 25 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca modificada com ácido tânico.....	126
Tabela 26 – Capacidades de adsorção e concentração inicial dos íons obtidos dos dados experimentais de isotermas de adsorção em sistemas monoelementar e multielementar.....	129
Tabela 27 - Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos e dados experimentais de isotermas de adsorção em sistemas monoelementar e multielementar.....	132
Tabela 28 - Comparação da capacidade de adsorção do FAT e de vários adsorventes.....	136

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 Metais Tóxicos	21
3.1.1 Cobre	24
3.1.2 Níquel	25
3.1.3 Zinco.....	25
3.1.4 Chumbo	26
3.1.5 Cádmio	27
3.2 Remoção de íons metálicos em meio aquoso	28
3.3 Biossorventes.....	30
3.4 Feijão (<i>Phaseolus vulgaris L.</i>)	32
3.5 Pré tratamento e modificação de materiais lignocelulósicos.....	33
3.6 Adsorção.....	36
3.6.1 Equilíbrio de Adsorção.....	37
3.6.2 Cinética de Adsorção.....	39
3.7 Planejamento Experimental.....	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1. Obtenção das vagens secas do feijão.....	45
4.2. Reagentes.....	45
4.3. Etapas de desenvolvimento do trabalho	46
4.4. Modificação da vagem seca do feijão	47
4.4.1. Procedimento de modificação usando Ácido Tânico	48
4.4.2. Procedimento de modificação usando Ácido Poliacrílico e Ácido Poliacrílico-co-Acrilamida	48
4.4.3. Obtenção da variável resposta na etapa de modificação	49
4.5. Caracterização do Material.....	50
4.5.1. Fluorescência de Raio-X	50
4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada....	50
4.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	50

4.5.4. Potencial de Carga Zero (pH_{PZC}).....	51
4.5.5. MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura	51
4.6. Estudo de otimização do processo de adsorção em batelada	52
4.7. Estudo da Granulometria.....	54
4.8. Cinética de Adsorção.....	54
4.9. Isoterma de Adsorção	55
4.10. Comparação com carvão ativado	55
4.11. Determinação dos íons metálicos	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1. Modificação da vagem seca do feijão	57
5.1.1. Modificação com Ácido Tânico	57
5.1.2. Modificação com Ácido Poliacrílico.....	60
5.1.3. Modificação com Ácido Poliacrílico-co-acrilamida	63
5.2. Caracterização	67
5.2.1. Fluorescência de Raio-X	67
5.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada....	67
5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	69
5.2.4. Potencial de carga zero (pH_{PCZ})	72
5.2.5. MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura	73
5.3. Planejamento de adsorção fração meia	75
5.3.1. Ácido Tânico	75
5.3.2. Ácido Poliacrílico.....	80
5.3.3. Ácido poliacrílico-co-acrilamida	85
5.4. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	91
5.4.1. Ácido Tânico	91
5.4.2. Ácido Poliacrílico.....	101
5.4.3. Ácido Poliacrílico-co-acrilamida	110
5.5 Granulometria.....	119
5.6 Cinética de Adsorção.....	120
5.7 Isotermas de Adsorção	126
5.8 Comparação com carvão ativado	134
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	137
REFERÊNCIAS	139

APÊNDICE A – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento da modificação com ácido tânico.....	149
APÊNDICE B – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento da modificação com ácido poliacrílico	150
APÊNDICE C – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento da modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida.....	151
APÊNDICE D – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento fração meia – adsorção em batelada – material modificado com ácido tânico.....	152
APÊNDICE E – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento fração meia – adsorção em batelada – material modificado com ácido poliacrílico	154
APÊNDICE F – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento fração meia – adsorção em batelada – material modificado com ácido poliacrílico-co-acrilamida....	156
APÊNDICE G – Gráficos de Pseudo-Primeira Ordem para as concentrações: a) 0,3 mM; b) 4,5 mM.....	158
APÊNDICE H – Gráficos de Pseudo-Segunda Ordem para as concentrações: a) 0,3 mM; b) 4,5 mM.....	160
APÊNDICE I – Gráficos de Difusão Intrapartícula para as concentrações: a) 0,3 mM; b) 4,5 mM.....	162

1 INTRODUÇÃO

O uso dos recursos naturais, e mais especificamente da água, por parte do homem, como forma de transformar o meio natural em benefício próprio, nem sempre levou em consideração sua finitude, vulnerabilidade e capacidade de recuperação (MOTA, 2012; OLIVEIRA; CARVALHO, 2003). Por ser um recurso indispensável à vida e devido ao surgimento de problemas ambientais, vem ocorrendo nas últimas décadas uma crescente conscientização sobre o uso racional desses recursos (MOTA, 2012; BAIRD, 2002; GOMÉZ, 2014).

Muitas substâncias, dentre as quais se destacam os íons metálicos tóxicos, tem seus teores incrementados em efluentes e conseqüentemente em águas naturais, principalmente pelas atividades industriais. Tais espécies químicas podem ser encontradas em concentrações elevadas no ar, devido à incineração de lixo urbano e industrial que provoca a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, ou por laboratórios que não efetuam o tratamento do efluente e, ainda em corpos d'água por meio da emissão de efluentes industriais, principalmente os de indústrias metalúrgicas. Os metais são não degradáveis, podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade e são altamente móveis, tornando-se muito difícil acompanhar o destino de espécies metálicas depois de introduzidas no ecossistema (GURGEL; GIL, 2009 a, b; BAIRD, 2002; TARLEY; ARRUDA, 2003b; AGUIAR PALERMO; NOVAES, 2002; PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008; VOLESKY, 2001).

A remoção efetiva dessas espécies químicas é um assunto de grande interesse devido a cada vez mais rigorosa legislação ambiental para o descarte dessas substâncias além dos efeitos negativos no corpo humano. A resolução CONAMA 430/2011 limita o descarte dos íons de metais tóxicos em concentrações na ordem de 0,1 a 5,0 mg L⁻¹, dependendo do íon. Por outro lado, os chamados metais pesados são um recurso valioso para diferentes aplicações industriais. Portanto, a recuperação e reciclagem são particularmente interessantes, especialmente do ponto de vista de proteção dos recursos naturais (GURGEL; GIL, 2009 a,b; BRASIL, 2011; MAO *et al.*, 2013).

Técnicas como precipitação química, eletrólise, troca iônica, osmose reversa e adsorção usando vários materiais sólidos porosos têm sido empregadas na remoção desses poluentes. Contudo, os custos de operação e a qualidade do efluente final podem vir a ser um entrave no uso dessas técnicas.

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em acumular química ou fisicamente, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A adsorção usando materiais de baixo custo tem sido, portanto, empregada como tecnologia alternativa economicamente atrativa para potenciais tratamentos na remoção e recuperação de metais pesados (SONG *et al.*, 2013; PARKA *et al.*, 2010; ÜÇER *et al.*, 2006; MAO *et al.*, 2013; SOUSA NETO, *et al.*, 2014; BAILEY *et al.*, 1999; VOLESKY e HOLAN, 1995; SUD *et al.*, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Muitos materiais de origem natural ou subprodutos de atividades antropogênicas podem ser usados como adsorventes de baixo custo: algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos. Dentre esses, os materiais lignocelulósicos oriundos de resíduos da agroindústria se destacam por serem tratadas duas vertentes ambientais: o tratamento de efluentes e a utilização de resíduos sólidos (TARLEY; ARRUDA, 2003a; PINO, 2005; MATOS, 2005). A literatura cita vários trabalhos nesse sentido, temos resíduos de cenoura; cascas de amendoim; arroz; nozes; bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (NASERNEJAD *et al.*, 2005; JOHNSON *et al.*, 2002; SINGH *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2001; JUNIOR *et al.*, 2007). Os materiais lignocelulósicos são constituídos de celulose, lignina e hemicelulose que representam, respectivamente, 40-60%, 10-25% e 20-40% de peso da biomassa. Esses componentes são considerados majoritários nos materiais lignocelulósicos. Dependendo das condições climáticas, idade e processo de degradação as proporções de cada componente irão variar entre os diversos materiais lignocelulósicos (BRUM, 2007).

O Brasil é o maior produtor mundial de feijão apresentando grande importância na cultura alimentar e na economia agrícola do povo brasileiro, constituindo a sua principal fonte de proteína vegetal (LIMA, 2008; PAULA, 2010). Após a colheita e debulhagem dos grãos, cerca de 60% do material colhido sobra como resíduo constituído de palhada da vagem (ou vagem seca), caule e folha. Isso significa que 5,7 milhões de toneladas de biomassa são produzidas por ano (ANDRADE JÚNIOR *et al.*, 2002; PAULA, 2010; BRUM *et al.*, 2012). Muitos trabalhos discorrem sobre a utilização de palha de feijão como substrato alternativo para produção de outras culturas. Contudo, poucas pesquisas têm sido feitas para investigar o seu potencial na remoção de poluentes.

Um material adsorvente eficiente deve consistir de uma matriz estável e insolúvel, com grupos ativos que interagem com íons de metais pesados (GURGEL; GIL, 2009a). Como a biossorção se dá na superfície do material, a ativação ou aumento do número de sítios ativos é de particular interesse para o aumento de capacidade de adsorção de um biossorvente. Assim, processos de modificação na superfície de biossorbentes têm sido empregados com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção dos mesmos (MAO *et al.*, 2013; PARKA *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2013).

Um dos problemas mais comuns na otimização de condições experimentais consiste no estudo das relações existentes entre as variáveis. A metodologia de planejamento fatorial, ao contrário dos experimentos que variam um fator de cada vez, é uma excelente ferramenta para o estudo individual e dos efeitos de interação de todos os parâmetros simultaneamente. A razão para isto é que as variáveis podem influenciar umas às outras e o valor ideal para uma dessas variáveis pode depender dos valores de outra. Essa interação entre as variáveis é um fenômeno frequente (CARMONA *et al.*, 2005; SAFA; BHATTI, 2011). O primeiro passo consiste em identificar quais variáveis interferem no processo em estudo. Após essa etapa, pode-se realizar um estudo mais detalhado permitindo a otimização e determinação de pontos ótimos necessários ao processo (GÓMEZ, 2014).

Este trabalho teve dois objetivos principais: primeiro verificar a influência de três variáveis no processo de modificação com ácido tânico, ácido poliacrílico e ácido poliacrílico-co-acrilamida da vagem seca do feijão para uso como adsorvente de íons metálicos em solução aquosa utilizando planejamento fatorial, segundo otimizar o processo de remoção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} por adsorção com os materiais modificados anteriormente utilizando planejamentos fatoriais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Verificar a influência de três variáveis no processo de modificação com ácido tânico, ácido poliacrílico e ácido poliacrílico-co-acrilamida da vagem seca do feijão para uso como adsorvente dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa e em seguida otimizar o processo de remoção desses íons com os materiais modificados anteriormente utilizando planejamentos fatoriais.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudo de otimização do processo de modificação com ácido tânico, ácido poliacrílico e ácido poliacrílico-co-acrilamida da vagem seca do feijão submetida à pré-tratamento alcalino através de planejamento fatorial;
- Caracterizar os materiais modificados nas melhores condições obtidas utilizando as técnicas de Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Fluorescência de Raio-X, Análises termogravimétricas, Potencial de Carga Zero;
- Realizar planejamento fatorial fracionário a fim de verificar quais variáveis influenciam significativamente no processo de adsorção com os três materiais modificados utilizando como resposta a capacidade de adsorção;
- Realizar delineamento composto central rotacional a fim de determinar as condições ótimas para a remoção multielementar dos íons estudados com os três materiais modificados;
- Realizar estudo de granulometria a fim de verificar a influência do tamanho da partícula na remoção multielementar dos íons estudados com os três materiais modificados;
- Comparar e selecionar o material com melhor performance obtido;
- Realizar estudo de cinética de adsorção a fim de verificar o tempo de equilíbrio envolvido e possíveis mecanismos envolvidos no processo para o melhor material obtido;

- Realizar estudo de isoterma de adsorção a fim de verificar os equilíbrios envolvidos para o melhor material obtido;
- Comparar o material obtido com um adsorvente convencional.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Metais Tóxicos

Os metais são uma classe química de elementos cujas propriedades comuns consistem em conduzir de eletricidade, apresentar brilho, maleabilidade e ductilidade. Os conhecidos popularmente como “metais pesados” representam uma gama desses elementos cujos efeitos poluentes ou tóxicos no meio ambiente e em seres humanos e animais já é bem reconhecida (DUFFUS, 2002; ATKINS; JONES, 2012; ELDRIDGE *et al.*, 2015; BAIRD, 2002).

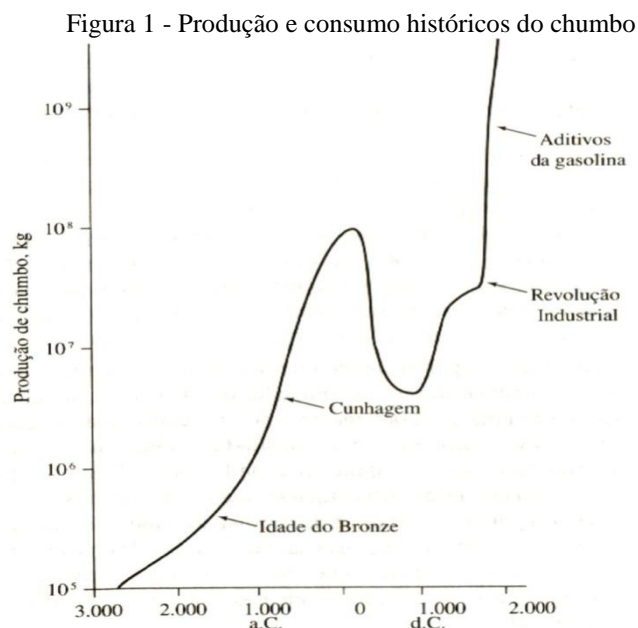
Os metais estão presentes em menos de 1% na crosta terrestre, ou seja, são elementos que existem em quantidades traços. Alguns desses elementos, chamados de micronutrientes ou elementos traços essenciais, são requeridos em baixos teores por plantas e animais e necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn. Outros elementos, chamados de elementos não-essenciais, não apresentam função biológica essencial e em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi (MOREIRA, 2004).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem se acumular nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (ELDRIDGE *et al.*, 2015; Baird, 2002, SPIRO; STIGLIANI, 2009). Deveras, o melhor a se fazer é tratar o problema na origem dessas emissões, antes que os metais tóxicos entrem em um complexo ecossistema. Torna-se muito difícil acompanhar o destino de espécies metálicas depois de introduzidas no ecossistema e essas espécies começam a causar prejuízos à medida que avançam de um nível trófico para outro, acumulando nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar (VOLESKY, 2001).

Os efeitos de toxicidade dos metais pesados nos organismos vivos são, em geral, atribuídos ao fato de apresentarem grande afinidade (formando complexos) pelo enxofre (-S), carbonilas (-COOH) e grupo amino (-NH₂), grupos funcionais das enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas importantes ao ser humano; ligam-se membrana das

células bloqueando o transporte de material; precipitam fosfatos de biocompostos. A toxicidade dos metais pesados depende também da forma química do elemento, isto é, sua especiação. Geralmente, eles são perigosos nas suas formas catiônicas ou ligados a cadeias curtas de átomos de carbono (BAIRD, 2002; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2014). Historicamente, a toxicologia dos metais era evidente devido a efeitos agudos como diarreia e cólicas decorrentes da contaminação por chumbo ou mercúrio, por exemplo. Atualmente, porém, a atenção tem se voltado para sintomas sutis, crônicos e efeitos em longo prazo nos quais as relações de causa e efeito não são óbvias (GOYER; CLARKSON, 2001). Em águas naturais, a toxicidade desses elementos químicos depende do pH, que está intimamente relacionada a sua especiação, e da quantidade de carbono dissolvido e em suspensão (BAIRD, 2002).

Os metais circulam naturalmente pelo ambiente. Eles são liberados das rochas pelo intemperismo e transportados por uma variedade de mecanismos, incluindo absorção e processamento por plantas e microorganismos. Naturalmente encontrados em baixas concentrações, os metais tóxicos podem ter seus teores elevados consequência do descarte de efluentes industriais (ELDRIDGE *et al.*, 2015; BAIRD, 2002, SPIRO; STIGLIANI, 2009). De fato, após a Revolução Industrial, a escala de extração de metais aumentou, mesmo sendo a mineração e a metalurgia atividades que remontam à Idade do Bronze, como pode ser visto na Figura 1, que mostra a produção de chumbo ao longo dos anos (SPIRO; STIGLIANI, 2009):



Fonte: Spiro; Stigliani (2009).

Atividades industriais como mineração, eletrodeposição, curtumes, baterias, papel, atividades agrícolas, como uso de fertilizantes e agrotóxicos e o descarte de resíduos são os principais responsáveis pela emissão de íons de metais tóxicos ao meio ambiente (SUD *et al.*, 2008; VOLESKY, 2001). O mercúrio, por exemplo, é utilizado como eletrodo na produção de cloro gasoso e hidróxido de sódio por meio eletrolítico. Sais de chumbo são usados como pigmentos há milênios. Traços de cádmio, encontrados em rochas fosfatadas, são incorporados aos fertilizantes durante seu processamento (BAIRD, 2002, SPIRO; STIGLIANI, 2009). De acordo com Volesky (2001), os metais que mais preocupam e representam um risco ambiental são em ordem de prioridade: cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, cobalto, cobre, níquel, zinco e alumínio. A Tabela 1 mostra o aumento da produção de vários metais entre 1930 e 1985 assim como a estimativa de dispersão desses metais no meio ambiente e solo (SPIRO; STIGLIANI, 2009). Pode-se ver que a produção em 1985 foi de até 35 vezes (Ni) maior que a produção em 1930, mostrando um grande aumento na produção em apenas 55 anos.

Tabela 1 - Produção primária de metais e emissões globais ao solo (103 t/ano)

Metal	Produção em		Emissões globais ao solo na década de 1980
	1930	1985	
Cd	1,3	19	22
Cr	560	9.940	896
Cu	1.611	8.114	954
Hg	3,8	6,8	8,3
Ni	22	778	325
Pb	1.696	3.077	796
Zn	1.394	6.024	1.372

Fonte: Adaptado de Spiro; Stigliani (2009).

Dentre os recursos naturais explorados pelo homem, a água é sem dúvida o bem de maior valor, pois dela dependem o crescimento e a sobrevivência da biota e homem, sendo, portanto indispensável à vida. Sabe-se que existe água em abundância no planeta, sendo que apenas uma pequena quantidade está disponível como água doce, que seria adequada para consumo humano. Contudo, o uso inapropriado da água tem levado a vários problemas de oferta de água para as populações como um todo. Em muitos locais, muitas pessoas sofrem com a falta de água ou ficam constantemente doentes pelo uso de água contaminada. Nesse sentido, a qualidade da água representa uma questão tão relevante quanto à quantidade da água (SPIRO; STIGLIANI, 2009; MELO *et al.*, 2013, TEIXEIRA, 2015). Assim, a crescente

conscientização, em termos globais, sobre o uso consciente desses recursos naturais tem implicado em regulamentações mais rigorosas para descarte de metais tóxicos, especialmente para as operações industriais. (SPIRO; STIGLIANI, 2009; GÓMEZ, 2014; VOLESKY, 2001; MELO *et al.*, 2013). Legislações ambientais cada vez mais restritivas tem sido de fundamental importância no propósito de reduzir o quadro de descarte de rejeitos industriais, visando atingir os limites máximos permitidos. A Tabela 2 apresenta os valores máximos aceitáveis de para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução N° 430 de 2011) e SEMACE (Superintendência Estadual do Meio Ambiente, portaria N° 154 de 2002).

Tabela 2 - Valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.

Metal	Limite CONAMA (mg.L⁻¹)	Limite SEMACE (mg.L⁻¹)
Cu	1,0	1,0
Ni	2,0	2,0
Zn	5,0	5,0
Pb	0,5	1,5
Cd	0,2	0,1

Fonte: BRASIL (2011); SEMACE (2002).

Nesse sentido, são de fundamental importância o conhecimento e monitoramento desses parâmetros a fim de garantir além de recursos de qualidade, a disponibilidade dos mesmos para gerações futuras.

3.1.1 Cobre

Elemento químico de número 29 e peso atômico 63,5 u.m, amplamente distribuído na natureza e nutricionalmente essencial. É o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério calcopirita (CuFeS₂), sendo também encontrado em outros minérios como sulfetos e carbonatos (GOYER; CLARKSON, 2001; LEE, 1996; ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007).

O cobre é um dos metais mais importantes usados nas indústrias de eletrodeposição, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas, tornando essas

atividades as principais fontes de contaminação antropogênica por cobre (LEE,1996; ORTIZ, 2000; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006).

Este elemento desempenha igualmente um papel importante no metabolismo animal (LEMOS *et al.*, 2008). O consumo diário de cobre em adultos varia entre 0,9 e 2,2 mg e a ingestão em crianças tem sido estimada em 0,6-0,8 mg/dia (GOYER; CLARKSON, 2001). A falta de cobre na dieta animal pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte (LEMOS *et al.*, 2008).

3.1.2 Níquel

Estima-se que, na crosta terrestre, o níquel não exceda a proporção de 0,01 %, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Os seus principais minérios são aqueles que contêm sulfetos e silicatos. Elemento de número 28 e peso atômico 58,7 u.m., que apresenta propriedades bastante semelhantes com ferro e cobalto, devido a sua proximidade na Tabela periódica (LEMOS *et al.*, 2008).

O níquel é considerado um carcinogênico do trato respiratório em trabalhadores da indústria do refino de níquel (GOYER; CLARKSON, 2001). Estima-se que 15 % das mulheres e entre 2 a 5 % dos homens no mundo são alérgicos ao metal. De 30 a 40% das pessoas alérgicas podem desenvolver uma grave inflamação da pele (GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008).

O níquel, além de ser utilizado na fabricação de moedas, também é utilizado na fabricação das bijuterias, jóias, tesouras, pregos, canetas, pinças, enfim, uma infinidade de produtos que utilizamos no dia-a-dia (LEMOS *et al.*, 2008). Ele é uma das camadas base na galvanoplastia do cromo, além de ser utilizado também como catalisador em reações de hidrogenação para a fabricação de margarina, a partir de gorduras vegetais líquidas (ORTIZ, 2000).

3.1.3 Zinco

É considerado um elemento essencial para a saúde do ser humano, sendo que a sua participação em diversos processos metabólicos tem sido bem documentada e uma deficiência resulta em graves conseqüências para a saúde. No outro extremo, a exposição

excessiva ao zinco é relativamente incomum e ocorre somente em altos níveis (GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008).

Este elemento de número 30 e peso atômico 65,4 u.m., é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta sendo encontrado no ar, solo e água na forma natural e em quase todos os alimentos como micronutriente essencial aos seres humanos, pois faz parte das enzimas que conduzem CO₂ dos tecidos até os pulmões (LEE, 1996; SOUSA, 2007). Entretanto, o zinco pode reagir com outras substâncias químicas, como ácidos e oxigênio, para formarem compostos que podem se tornar potencialmente tóxicos. Além disso, o zinco pode apresentar sérios riscos à saúde humana, se ingerido além do recomendado, como: náuseas, vômito, problemas gastrintestinais, letargia, fadiga e alterações na resposta imune (LEMOS *et al.*, 2008).

É um dos metais mais encontrados nos efluentes das indústrias de galvanização, eletrodeposição, chapeamento (por meio de eletrólise), fábricas de baterias e outras indústrias metalúrgicas (LEMOS *et al.*, 2008).

3.1.4 Chumbo

O chumbo é um elemento pouco abundante obtido a partir de sulfetos de minérios. Devido às suas características como maciez, maleabilidade, baixo ponto de fusão e alta densidade (11,34 g cm⁻³), o chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria. Sua aplicação vai desde o uso em encanamentos (não permitida atualmente em muitos países devido à preocupação com o envenenamento por chumbo), soldas e munições até blindagens para radiações ionizantes. Uma das principais aplicações atuais é na fabricação de baterias elétricas para veículos automotivos na forma de óxido de chumbo (IV) (SHRIVER; ATKINS, 2008; LEMOS *et al.*, 2008).

Em 1981 era o quinto elemento no ranking mundial da produção de metais, perdendo apenas para o Fe, Cu, Al e Zn. O uso como aditivo da gasolina foi uma grande forma de contaminação antrópica sendo esse uso descontinuado a partir de 1970 nos Estados Unidos e em 1990 no Brasil e Canadá. Outra importante fonte de contaminação por chumbo é a tinta domiciliar, ou seja, aquela usada em acabamentos de residências, principalmente para interiores. Enquanto na Europa, o uso de chumbo em tintas para essa finalidade foi banido em 1927, nos Estados Unidos isso só aconteceu em 1971. Em 2008, o Brasil promulgou a lei Nº 11.762 que fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e

de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares. (BRASIL, 2008; SPIRO; STIGLIANI, 2009; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2014).

Quando absorvido pelo organismo, o chumbo (Pb^{2+}) se deposita nos ossos devido à similaridade com o Ca^{2+} em termos de raio iônico, podendo ficar acumulados por 20 a 30 anos. Com o passar do tempo, ele se redissolve devido ao desgaste ósseo produzindo efeitos tóxicos ao se ligar à proteínas interferindo em suas funções essenciais. Em vários estudos foi associado a prejuízos no crescimento, audição e desenvolvimento mental infantil. Os sintomas de intoxicação são: desconforto intestinal, fortes dores abdominais, diarreia, perda de apetite, náuseas, vômitos e câibras (SPIRO; STIGLIANI, 2009; GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008)

3.1.5 Cádmio

O cádmio foi descoberto com elemento químico apenas em 1817 e o uso industrial foi mínimo até cerca de 60 anos atrás. Devido às suas propriedades não corrosivas, seu principal uso é na indústria de eletrodeposição. Também é utilizado como pigmento e catodo para baterias nickel-cádmio (GOYER; CLARKSON, 2001)

Não existem fontes minerais de cádmio sendo, portanto obtido sempre como produto secundário da extração de outros elementos. O cádmio é encontrado em associação com o zinco como subproduto na mineração e extração deste metal. Também pode ser encontrado em fertilizantes comerciais de fosfato por ser um componente natural do minério de fosfato (SPIRO; STIGLIANI, 2009; LEMOS *et al.*, 2008, BAIRD, 2002).

A mimetização com o zinco é provavelmente é a razão pela qual o cádmio é ativamente absorvido por muitas plantas. O cádmio tende a permanecer na fração sólida do esgoto, ou seja, no lodo. Portanto o uso de lodo de esgoto como fonte de matéria orgânica é uma importante fonte de contaminação do solo com cádmio. O tempo de residência do cádmio no solo é mais longo do que no ar ou na água, principalmente se o pH for mantido acima de 6,0 (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD, 2002).

A exposição crônica ao cádmio tem sido relacionada a doenças do coração e do pulmão, supressão do sistema imunológico e doenças do fígado e rins. O excesso de cádmio não complexado pela proteína metalotioneína, é armazenado pelo fígado e rins. Por isso esses órgãos estão susceptíveis a exposições prolongadas de cádmio. A dose letal de cádmio é de aproximadamente um grama (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD, 2002).

A Tabela 3 apresenta as principais fontes de contaminação e a toxicidade dos íons utilizados no presente trabalho.

Tabela 3 - Fontes de contaminação e toxicidade de íons metálicos.

Íon metálico	Fonte	Efeito Tóxico
Chumbo	Galvanoplastia, fabricação de baterias, pigmentos, munição	Anemia, dano cerebral, anorexia, mal-estar, perda de apetite, diminuição de QI
Cádmio	Galvanoplastia, fundição, alumínio, pigmentos, plásticos, mineração, refino	Distúrbios renais, carcinogênico, insuficiência pulmonar, lesões ósseas, câncer, hipertensão, doença Itai-Itai, perda de peso
Cobre	Fabricação de placa de circuito impresso, chapeamento eletrônico, galvanoplastia, fiação, polimento, fabricação de tintas, conservantes de madeira e operações de impressão	toxicidade para o desenvolvimento e reprodutiva, neurotoxicidade e toxicidade aguda, tontura, diarreia
Níquel	Metais não ferrosos, processamento mineral, formulação de tinta, galvanoplastia, esmaltação de porcelana, fabricante de sulfato de cobre e usinas de vapor elétrico	Bronquite crônica, redução da função pulmonar, câncer pulmonar
Zinco	Mineração e processos de fabricação	A curto prazo causa " febre de vapores metálicos ", desconforto gastrointestinal, náuseas e diarreia

Fonte: Farooq *et al.* (2010).

3.2 Remoção de íons metálicos em meio aquoso

O descarte inadequado de efluentes, de qualquer natureza, implica em prejuízos ao meio ambiente e a biota como um todo, incluindo seres humanos. Os íons de metais tóxicos surgem nas águas naturais em decorrência do lançamento de efluentes gerados em diversos tipos de indústria, como já foi visto anteriormente (Tabela 2). Devido à sua alta toxicidade em baixas concentrações, torna-se fundamental realizar o tratamento específico de efluentes contendo íons de metais pesados uma vez que estes não são removidos eficientemente em estações de tratamento convencionais.

Existem atualmente muitas técnicas de tratamento de efluentes contendo íons de metais tóxicos: precipitação química, coagulação, troca iônica, osmose reversa, métodos eletroquímicos, filtração com membrana e adsorção usando carvão. Contudo, essas técnicas

podem ser inadequadas por criar problemas secundários como lamas tóxicas muito difíceis de eliminar, não suficientemente eficazes ou de alto custo (VOLESKY, 2001).

A Tabela 4 mostra um resumo das principais vantagens e desvantagens de alguns métodos de remoção de íons metálicos em efluentes aquosos (VOLESKY, 2001; FAROOQ *et al.*, 2010).

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos processos de remoção dos metais pesados.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Simples Baixo custo	Altas concentrações Difícil separação Não muito efetivo Produção de lamas
Troca iônica	Efetivo Recuperação do metal	Alto custo Sensível à presença de partículas
Osmose reversa	Efluente puro	Altas pressões Alto custo
Tratamento eletroquímico	Recuperação do metal Sem uso de químicos	Altas concentrações Alto custo pH inicial e densidade de corrente
Adsorção com carvão	Adsorventes convencionais	Não efetivo para alguns metais Não regenerável

Fonte: Volesky (2001); Farooq *et al.* (2010).

Nos anos recentes a literatura tem reportado o uso de adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais em substituição ao carvão ativado como tecnologia de custo mais baixo. Um adsorvente pode ser considerado como de baixo custo se exige pouco processamento, é abundante na natureza, ou é um subproduto ou resíduo da indústria, sendo que, o custo desse adsorvente varia, dependendo do grau de processamento exigido e a disponibilidade local. A vantagem de se utilizar resíduos agroindustriais reside no fato desses

materiais serem abundantes, além de suas excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional (BAILEY *et al.*, 1999; SUD *et al.*, 2008; GURGEL, 2007). Assim, dois problemas ambientais são trabalhados: o tratamento de efluentes industriais contaminados com metais pesados e o aproveitamento do resíduo da agroindústria. Além disso, há ainda a preservação e manutenção dos recursos naturais, economia de matéria e energia, além do custo, considerado mais baixo

As características do efluente a ser tratado, o custo/benefício de cada técnica, a qualidade do efluente tratado bem como a legislação pertinente e regulamentações dentre outros são fatores a serem considerados na escolha do método a ser utilizado no tratamento do efluente.

3.3 Biossorventes

Os biossorventes são materiais orgânicos de origem vegetal, animal ou microbiana que possuem propriedades adsorventes e são muito eficazes na acumulação de metais pesados. Algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos são alguns exemplos de materiais que já foram testados como biossorventes. Esses materiais podem ser oriundos: da natureza, sem intervenção humana, produzidos, a fim de serem comercializados, ou residuais, subprodutos de atividades antropogênicas (TARLEY; ARRUDA, 2003a; VIEIRA; VOLESKY, 2000).

Os materiais lignocelulósicos são uma fonte de biomassa natural renovável e abundante. Eles incluem resíduos agrícolas, plantas aquáticas, gramíneas e outras substâncias vegetais. São constituídos por macro e microcomponentes. Basicamente, os macrocomponentes são: celulose, lignina e hemicelulose que representam, respectivamente, 40-60%, 10-25% e 20-40% de peso da biomassa. Os constituintes menores incluem compostos orgânicos também chamados de extraíveis (ésteres, álcoois, esteróides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente). As proporções entre os constituintes dependem do material, condições climáticas, idade e processo de degradação que influenciam na estrutura e na composição química das fibras (HON, 1995; FAROOQ *et al.*, 2010). Além disso, estes compostos têm um grande número de grupos funcionais, especialmente grupos hidroxila, que

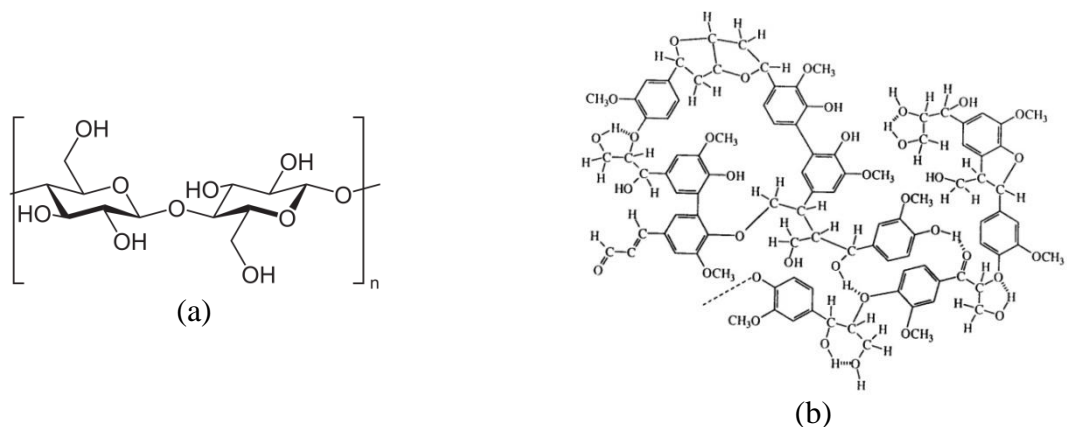
podem adsorver certos contaminantes presentes na água, e portanto são ótimos para serem usados como biossorventes (VIDAL *et al.*, 2015).

A celulose é um homopolissacarídeo que consiste de resíduos de β -D-glicopiranosose ligados por ligações glicosídicas nos grupos hidroxilas dos carbonos C1 e C4. Ela possui três grupos hidroxilas por resíduo de anidroglicose e, portanto alguns grupos podem ser introduzidos na celulose por reações de esterificação, eterificação, desoxihalogenação e outras. As ligações intramoleculares presentes na celulose conferem a mesma rigidez na estrutura e as intramoleculares conferem elevado grau de organização cristalina. Além das estruturas cristalinas (altamente ordenadas), estruturas menos ordenadas, denominadas amorfas também estão presentes (HON, 1995).

As hemiceluloses são carboidratos intimamente associados com a celulose na parede celular. A hemicelulose consiste de vários açúcares como arabinose e xilose (pentoses), glucose, galactose e manose (hexoses), ramnose e fucose (6-desoxihexoses), ácidos galacturônicos, glicurônicos e 4-0-metilglicurônico (ácidos urônicos) formando uma estrutura ramificada e amorfa (HON, 1995).

A lignina é um material polimérico de unidades estruturais fenilpropano e é encontrado em todos os tipos de plantas vasculares, incluindo as herbáceas, como um dos seus principais componentes. A lignina é responsável por conferir rigidez (dureza) à parede celular, atuando como composto de ligação entre celulose e hemicelulose em materiais lignocelulósicos (HON, 1995). A Figura 2 mostra uma representação das estruturas da celobiose, unidade que se repete ao longo da cadeia de celulose, e lignina.

Figura 2 - Representação simplificada da estrutura da celobiose (a) e lignina (b).



Fonte: Melo *et al.* (2016).

Muitos biossorventes são abundantes na natureza e requerem pouco processamento. Alguns desses biossorventes podem ser subprodutos provenientes de resíduos da indústria, podendo muitas vezes não possuir valor agregado. As vantagens de se utilizar um biossorvente, principalmente os proveniente de resíduos de plantas, para o tratamento de águas residuais incluem boa capacidade de adsorção, seletividade na remoção de íons de metais pesados, baixo custo, disponibilidade e fácil regeneração (BAILEY *et al.*, 1999; WANNGAH; HANAFIAH, 2008).

3.4 Feijão (*Phaseolus vulgaris L.*)

O Brasil é o maior produtor mundial de feijão apresentando grande importância na cultura alimentar e na economia agrícola do povo brasileiro, constituindo a sua principal fonte de proteína vegetal (LIMA, 2008; PAULA, 2010).

De acordo com o Ministério da Agricultura a produção média anual de feijão é de 3,5 milhões de toneladas de grãos provenientes de três safras ao longo do ano. A safra das "águas" ou 1ª safra é plantada nas Regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Tocantins e Rondônia, sendo cultivado entre os meses de agosto a novembro. A safra da "seca" ou 2ª safra ocorre nas Regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e em único período de plantio no Norte sendo realizada entre os meses de dezembro a abril. A 3ª safra, ou safra irrigada, acontece entre os meses de abril a julho, no Centro-Sul do Brasil (SILVA E WANDER, 2013; LIMA 2008).

O feijão é colhido e debulhado da vagem de forma manual ou através do uso de máquinas (debulhadeiras e colhedadeiras). Após a colheita e debulhagem dos grãos, que representam cerca de 40% da planta, um material constituído de palhada da vagem (ou vagem seca), caule e folha, em conjunto ou isoladamente, persistem como resíduo da produção do feijão. Em termos de massa, a produção de grão de feijão por hectare é de 1.350 kg, de palhada da vagem é de 432 kg, de caule, 810 kg e de folha senescente, 1.032 kg. Isso significa que 5,7 milhões de toneladas de biomassa são produzidas por ano (ANDRADE JÚNIOR *et al.*, 2002; PAULA, 2010; BRUM *et al.*, 2012). Esses resíduos são materiais lignocelulósicos, constituídos por 43,7% de celulose, 28,0% de hemicelulose e 8,4% de lignina (BRUM *et al.*, 2012). Assim, o resíduo da produção do feijão, em especial a vagem seca, possui grande

potencial como biomassa adsorvente, tanto devido às suas características e composição, quanto ao volume produzido anualmente em todo o país.

Muitos trabalhos discorrem sobre a utilização de palha de feijão como substrato alternativo para produção de outras culturas. Contudo, poucas pesquisas têm sido feitas para investigar o seu potencial na remoção de poluentes. Seu uso restringe-se à adsorção do corante Vermelho Ácido 57 e dos íons níquel e chumbo (AKAR *et al.*, 2009; OZCAN *et al.*, 2009; TUNALI *et al.*, 2007).

3.5 Pré tratamento e modificação de materiais lignocelulósicos

Um dos problemas de se utilizar resíduos vegetais como fonte de materiais lignocelulósicos para o tratamento de efluentes é o aumento da demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO) e carbono orgânico total (TOC) na água em decorrência da liberação da fração solúvel presente nesses materiais, ricos em matéria orgânica. O aumento de DQO, DBO e TOC pode causar depleção de oxigênio ameaçando a vida aquática. Portanto, os resíduos vegetais precisam ser pré-tratados antes de serem aplicados na descontaminação de metais pesados. Além disso, o pré-tratamento melhora o acesso aos grupos funcionais da biomassa lignocelulósica devido ao aumento da porosidade e área superficial (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008; MELO *et al.*, 2016).

Soluções ácidas e básicas são muitas vezes utilizadas no pré-tratamento químico para modificar e/ou remover a lignina e hemicelulose da biomassa lignocelulósica. O pré-tratamento alcalino altera tanto a estrutura fina e a morfologia da fibra como também a conformação das cadeias de celulose produzindo mudanças na resistência e no brilho da fibra e em suas propriedades de adsorção. Nesse tipo de pré-tratamento, o material expande-se e as cadeias do polissacarídeo são rearranjadas; o teor de material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta adsorção devido ao aumento da área de superficial da fibra e exposição dos grupos hidroxila das macromoléculas de celulose, tornando-as mais acessíveis (RAULINO, 2011; MELO *et al.*, 2016).

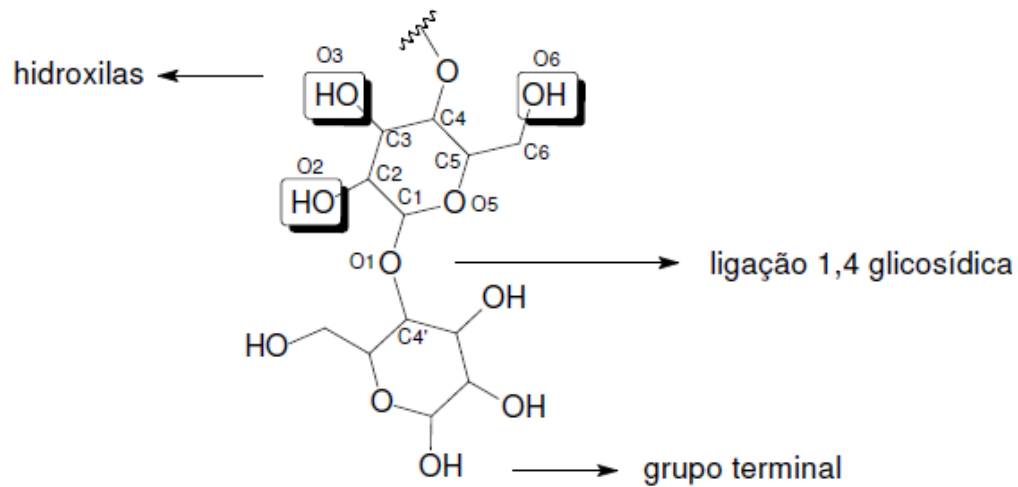
Muitos trabalhos reportam o aumento da capacidade de adsorção de materiais lignocelulósicos após o pré-tratamento alcalino ou ácido (SOUSA *et al.*, 2007; RAULINO,

2001; VIDAL *et al.*, 2015; GURGEL, 2007; SOUSA NETO *et al.*, 2012; 2014). Melo *et al.* (2014), por exemplo, estudando a remoção de, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} na fibra de tururi tratada com NaOH 7% (m/v) encontraram um aumento na capacidade de adsorção de 33, 29, 23 e 95% em relação ao material não tratado. Os autores atribuíram esse aumento à formação da celulose tipo II cujo teor de grupos hidroxila disponíveis é maior. Velazquez-Jimenez *et al.* (2013) estudaram pré-tratamentos ácidos em bagaço de agave para remoção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Os autores encontraram um aumento de 18 e 58% na remoção dos íons Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente, utilizando o bagaço tratado com HCl 1 mol L⁻¹.

Além do pré-tratamento, é possível melhorar as propriedades físicas e químicas de um biosorvente através de reações de modificação química na superfície. Esta por sua vez tem como finalidade aumentar a eficiência na adsorção dos íons em solução, principalmente por adição de novos grupos funcionais ao material. Essas modificações incluem revestimento ou enxertamento de um trocador de íons ou agente quelante, reações de eterificação, esterificação, processos de copolimerização, oxidação etc. (MELO *et al.*, 2016; HON, 1995).

Dentro da estrutura lignocelulósica, a celulose pode sofrer modificações químicas por meio do uso, principalmente, das funções hidroxilas primárias presentes em suas moléculas. Esses sítios ficam mais disponíveis quanto menor for a cristalinidade do material (BRUM, 2007). Assim, é interessante que antes da modificação química, um pré-tratamento alcalino seja realizado a fim de diminuir a fração cristalina presente no material lignocelulósico e aumentar o rendimento da modificação química. A Figura 3 mostra os principais sítios onde as reações de modificações químicas podem ocorrer na cadeia de celulose.

Figura 3 - Principais sítios da celulose onde as reações de modificações químicas podem ocorrer.



Fonte: Brum (2007).

Muitos trabalhos relatam o uso de ácidos poliméricos na modificação de materiais lignocelulósicos com a finalidade de aumentar a remoção de íons de metais tóxicos em solução. Como mencionado anteriormente, o objetivo dessas modificações é adicionar grupos funcionais que interajam com os íons em solução aumentando assim o número de sítios ativos na superfície do material. Mao *et al.* (2013), por exemplo, utilizaram ácido poliacrílico como agente modificante de biomassa bacteriana para remoção de íons cádmio em solução. A matriz foi mecanicamente reforçada com agente reticulante glutaraldeído. Os autores observaram um aumento na capacidade de adsorção de cerca de 36 para 75 mg g⁻¹ após a modificação. Resultados semelhantes foram encontrados por Reddy *et al.* (2012). Os autores realizaram o pré-tratamento alcalino com NaOH seguido de reação com ácido cítrico no pó de folha da árvore de *Moringa oleifera* reportando um significativo aumento na capacidade de adsorção do material. Sousa Neto *et al.* (2014) estudaram um processo semelhante na casca de coco para remoção de íons Cu²⁺. As cascas obtidas foram trituradas e peneiradas na faixa granulométrica de 59-100 mesh. Tanto o material bruto quanto o material submetido a pré-tratamento alcalino foram modificados quimicamente com ácido tânico sob condições específicas. Os autores observaram que o aumento na capacidade de adsorção após a modificação foi melhor para o material submetido a pré-tratamento alcalino do que o material modificado bruto. É possível observar, portanto que o pré-tratamento e a modificação química de materiais lignocelulósicos são necessários para uma melhor remoção de íons de metais tóxicos em solução aquosa.

3.6 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em acumular química ou fisicamente, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes dessas soluções. Este fenômeno é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, ocasionando aumento de energia. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfícies externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção, devido à redução da tensão superficial através da captura de substâncias extrínsecas, sendo esta a razão de os adsorventes serem, geralmente, partículas sólidas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de *adsorvato* e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* (COONEY, 1999; RAULINO, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção pode ser classificada quanto às forças envolvidas e suas intensidades: a adsorção física, não localizada e a adsorção química localizada. Na adsorção física apenas interações de van der Waals estão envolvidas, ou seja, forças intermoleculares relativamente fracas. Na adsorção química, há a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. Dependendo das condições do meio, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (RUTHVEN, 1984; DABOWSKY, 2001).

O processo de adsorção pode ter influência de vários fatores que podem ser divididos em condições operacionais, características do adsorvente e características do adsorvato. Dentre as condições operacionais, cita-se: pH, temperatura, concentração do metal, concentração do adsorvente, solutos concorrentes e natureza do solvente. Área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material são características do adsorvente. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (RAULINO, 2011; COONEY, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.6.1 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio pode ser definido como um estado na qual não ocorrem alterações observáveis ao longo do tempo. Assim, quando uma determinada quantidade de um sólido entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, até que não seja observada alteração na concentração do soluto na fase líquida ou sólida. O estado de equilíbrio é então caracterizado por certa concentração de soluto no adsorvente (q) associada a uma concentração final de soluto na fase fluida (C_e) (COONEY, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O equilíbrio de adsorção é representado pela isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção exprimem a relação matemática entre q e C_e a uma temperatura constante, indicando como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio (COONEY, 1999; RAULINO, 2011). As isotermas descrevem, portanto, como vários tipos de poluentes interagem com os materiais adsorventes, além de elucidarem os mecanismos de adsorção, determinar a capacidade máxima de um adsorvente e sua influência nas propriedades da superfície. As isotermas são cruciais para a concepção de sistemas de adsorção (RAMOS *et al.*, 2015).

Os dados para a construção das isotermas podem ser obtidos experimentalmente, através de estudos em batelada, onde certa massa do adsorvente é misturada a um volume de solução contendo o adsorvato. O cálculo da quantidade de material adsorvido baseia-se no balanço de massa do sistema no qual a quantidade de soluto adsorvida do sólido deve se igual à quantidade de soluto removida da solução, ou, em termos matemáticos temos (COONEY, 1999; SOUSA, 2007):

$$q = \frac{\frac{(C_i - C_f)}{MM} * V}{m} \quad (1)$$

Onde: q é a capacidade de adsorção em mmol g⁻¹, C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais dos íons metálicos em solução em mg L⁻¹, MM é a massa molar de cada íon metálico em g mol⁻¹, V é o volume de solução em L e m a massa de material adsorvente em g.

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Contudo, as mais comumente utilizadas são as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e

capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.6.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação do processo de adsorção e foi desenvolvido inicialmente por Langmuir (1918) para representar o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície em função da pressão de um fluido (VIDAL, 2011, NASCIMENTO *et al.*, 2014). O modelo apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

Originalmente baseada na cinética, esse modelo é termodinamicamente consistente e se reduz à lei de Henry à baixas pressões. A equação 2 representa a isoterma de Langmuir

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde: q é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1}); q_{\max} é capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mmol^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1}).

3.6.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. A isoterma de Freundlich assume que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea com uma distribuição não uniforme dos calores de adsorção sobre a superfície aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios presentes no material. (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FEBRIANTO, 2009; RAMOS *et al.*, 2015).

A equação 3 representa a isoterma do modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}), n é constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta, o que seria fisicamente impossível. Isso implica que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são bem ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999). Outro fator é que a equação de Freundlich implica numa distribuição de energia exponencial para os sítios de adsorção. Há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponenciais sendo alguns sítios altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto outros são muito menos energéticos e a ligação se dá mais fracamente. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10 (COONEY, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.6.2 Cinética de Adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia de adsorção. Contudo, também é necessário identificar o tipo de mecanismo de adsorção em um determinado sistema. Essas informações são obtidas pela cinética de adsorção que expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Esses mecanismos envolvem a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FEBRIANTO, 2009).

O mecanismo de adsorção consiste de três etapas principais consecutivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme“ líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;

- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção, conhecida como etapa de difusão no poro;
- Difusão na superfície e ocorrência da adsorção nos sítios.

Variações na concentração do soluto e na velocidade de agitação do meio afetam principalmente a primeira etapa da adsorção. O aumento da concentração do soluto acelera a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido devido ao gradiente de concentração formado. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. Parâmetros como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros também afetam a velocidade de adsorção e portanto a cinética da mesma (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Alguns modelos cinéticos foram estabelecidos a fim de compreender a cinética de adsorção e a etapa limitante da velocidade.

3.6.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PPO)

O modelo de pseudo-primeira ordem, expressa pela equação de Lagergren, trouxe pela primeira vez uma análise simples da cinética de adsorção. O modelo é descrito pela equação 4 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FEBRIANTO, 2009):

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad (4)$$

Integrando e aplicando as condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$, temos a equação 5.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mmol g^{-1}), K_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A equação 5, que se encontra na forma linearizada, é utilizada para determinar os parâmetros cinéticos q_e e k_1 . A formação de uma linha reta no gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t sugere a possível aplicação deste modelo cinético. (MELO *et al.*, 2014).

3.6.2.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 6 (HO, MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde K_2 é constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mmol}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Integrando a equação 6, similarmente à equação 4, e linearizando temos a equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Em que q_e é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mmol g^{-1}).

Se o processo corresponde à cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t versus t , da equação 6 fornece uma relação linear na qual q_e e K_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico.

3.6.2.3 Modelo de Difusão Intrapartícula (Webber-Morris)

Quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a taxa de remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela equação 8 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; WEBER; MORRIS, 1963):

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (8)$$

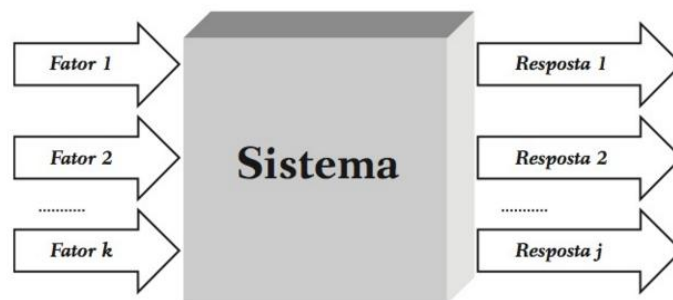
Onde q_t é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mmol g^{-1}), K_d é a constante de velocidade para difusão dentro da partícula ($\text{mmol g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$).

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida quando o gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ é linear e passa pela origem. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção (MELO *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.7 Planejamento Experimental

Um dos problemas mais comuns para quem faz experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Isso significa descobrir como a resposta (o resultado do experimento) depende dos fatores (variáveis que afetam a resposta). O objetivo de quem realiza os experimentos é descobrir a função (que representa o sistema ou experimento), ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória, que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída, as respostas observadas (Figura 4). Assim, poderá entender melhor a natureza do problema e escolher as melhores condições de operação do sistema em estudo (BARROS NETO *et al.*, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 4 - Um sistema pode ser representado por uma função ligando os fatores às respostas.



Fonte: Barros Neto *et al.* (2010).

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística que permite estudar um sistema de forma mais rápida e econômica evitando a abordagem tradicional que consiste em estudar uma variável por vez. As variáveis são chamadas de fatores e os valores que elas assumem são chamados de níveis. Os fatores são variados simultaneamente permitindo a visualização tanto do efeito de cada fator sobre uma variável resposta (ou variável dependente), quanto o efeito sinérgico da interação desses fatores sobre a variável resposta. O planejamento fatorial aplicado a experimentos de adsorção pode ser realizado em várias etapas, tanto no preparo do material adsorvente como na fase de ensaios de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MEDEIROS, 2013; GÓMEZ, 2014).

Segundo Barros Neto *et al.* (2010), quando se considera um número de fatores relativamente grande, é possível que alguns deles não tenham influência significativa sobre a resposta. O melhor seria fazer primeiro uma triagem, para decidir quais são os fatores que merecem um estudo mais aprofundado através de um planejamento fatorial fracionário. Após

encontrar os fatores principais, um modelo mais detalhado do sistema pode ser obtido com a finalidade de se encontrar a região ótima da variável resposta em estudo. Para o estudo de 5 fatores, um caminho interessante é explorar as variáveis num planejamento fração meia (2^{5-1}) e, em seguida, um delineamento composto central rotacional (DCCR) com um número reduzido de fatores (BARROS NETO *et al.*, 2010; RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Os delineamentos compostos centrais (DCCs), conhecidos também como delineamentos em estrela, são delineamentos fatoriais simétricos (todos os pontos são equidistantes do ponto central) e de segunda ordem. Além disso, é um procedimento experimental e de análise das informações que podem ser usados no estudo da influência de um ou mais fatores (variáveis independentes) no resultado de uma ou mais respostas (BARROS NETO *et al.*, 2010; MENDONÇA, 2012; PERÁZIO, 2010). Esse tipo de delineamento possui características interessantes para a busca de um ponto que dê a resposta ótima: i) um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos, e ii) o fato de poderem ser realizados sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (GÓMEZ, 2014; BARROS NETO *et al.*, 2010).

O DCC é um dos mais populares para o ajuste de modelos, tendo sido introduzidos por Box e Wilson em 1951. A composição e respectivas combinações do DCC consistem de: uma parte cúbica (fatorial) – 2^k combinações, uma parte axial (α) – $2K$ combinações e a porção central – pontos centrais. (MENDONÇA, 2012; MATEUS *et al.*, 2001).

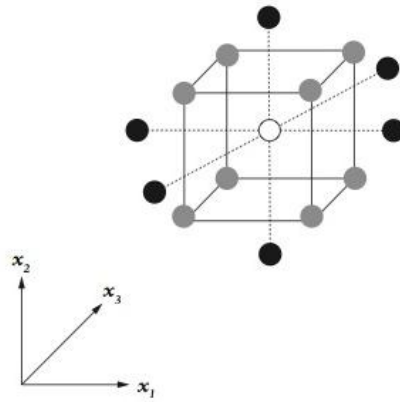
Um delineamento composto central é considerado rotacional (DCCR) quando as variâncias das predições da resposta dependerem apenas da distância em relação ao ponto central, ou seja, quando todos os pontos forem equidistantes do ponto central (BARROS NETO *et al.*, 2010; PERÁZIO, 2010). O valor de α será dado por:

$$\pm \alpha = \pm \sqrt[4]{2^k}$$

A partir do DCCR um modelo matemático é gerado e então um gráfico de superfície pode ser construído, onde por sua vez espera-se encontrar o ponto ótimo, dentro dos limites experimentais.

A Figura 5 mostra um esquema dos pontos utilizados em um delineamento composto central rotacional para três fatores. As bolas cinzas são a parte cúbica – ensaios de um fatorial 2^3 . As bolas pretas representam a parte estrela. A bola branca é a parte central.

Figura 5 - Representação no plano cartesiano de um delineamento composto central rotacional para três fatores.



Fonte: Barros Neto *et al* (2010).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Obtenção das vagens secas do feijão

As vagens secas do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) foram obtidas de pequenos produtores no interior do estado do Ceará – Brasil. As vagens foram trituradas em moinho de facas e armazenadas em frascos plásticos. Essas amostras foram nomeadas de feijão bruto (FB). A Figura 6 mostra as vagens seca antes e após trituração.

Figura 6 - Vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) antes e depois de triturada.



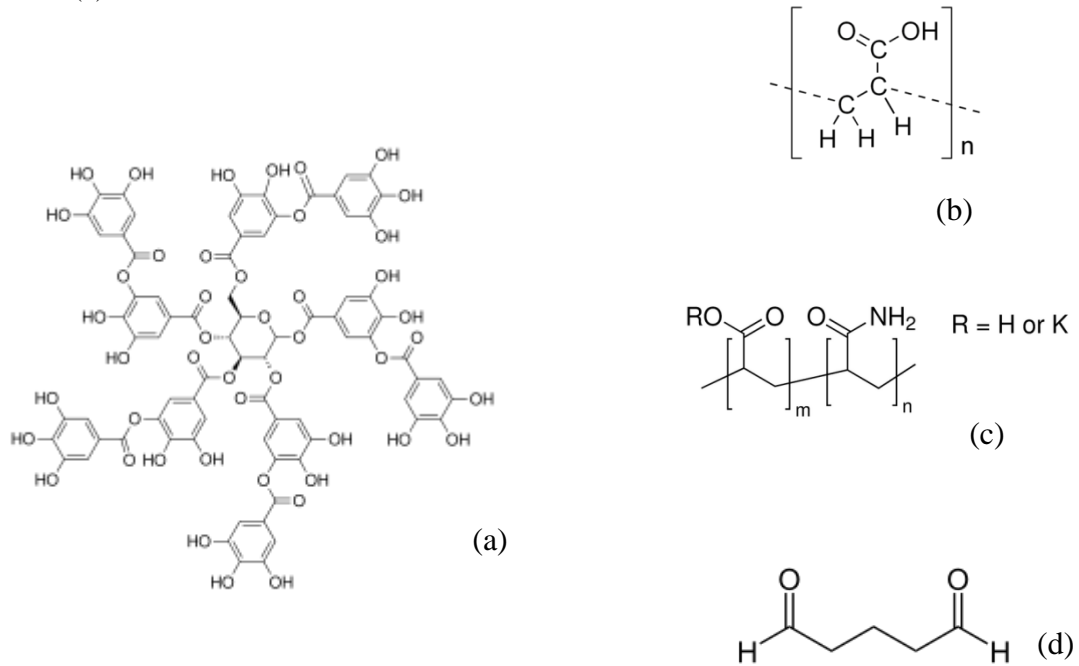
Fonte: elaborada pela autora.

4.2. Reagentes

Foram utilizados os sais dos metais cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico VETEC; os reagentes hidróxido de sódio (NaOH) MERCK (Brasil), ácido nítrico (HNO_3) (VETEC), ácido clorídrico (HCl) (VETEC), ácido tânico (VETEC), ácido poliacrílico (Sigma-Aldrich), ácido poliacrílico-co-acrilamida (Sigma-Aldrich) e glutaraldeído 25% (MERCK). A estrutura do ácido tânico, ácido poliacrílico, ácido poliacrílico-co-acrilamida são apresentados na Figura 7. Esses ácidos foram escolhidos devido aos grupos

funcionais presentes em suas estruturas apresentarem grande potencial na interação com os íons metálicos em solução. Uma vez que essas substâncias são imobilizadas na superfície de um sólido poroso, aumenta-se o potencial adsorvedor desse sólido.

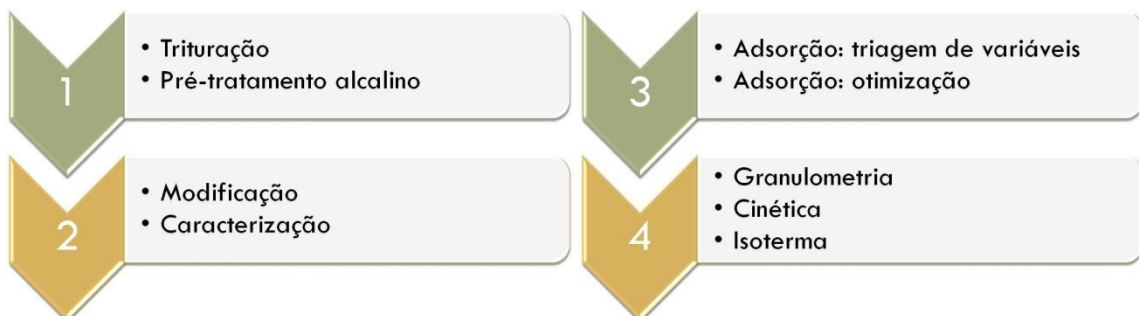
Figura 7 – Estrutura molecular do ácido tânico (a), ácido poliacrílico (b), ácido poliacrílico-co-acrilamida (c) e glutaraldeído (d).



4.3. Etapas de desenvolvimento do trabalho

O desenvolvimento do trabalho consistiu em 4 etapas que podem ser observadas na Figura 8.

Figura 8 – Etapas desenvolvidas no trabalho



Fonte: elaborada pela autora.

4.4. Modificação da vagem seca do feijão

As vagens secas e trituradas (FB) foram submetidas à pré-tratamento alcalino (FNaOH_{2,5M}) com solução de NaOH 2,5 M, por 3 horas sob agitação. O material foi então lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 60 °C. Esse processo, conhecido como mercerização é bastante difundido na literatura e favorece o processo de modificação de materiais lignocelulósicos com outras substâncias (MELO *et al.*, 2014; SOUSA NETO *et al.*, 2014). Em seguida, a separação granulométrica foi realizada e a faixa de 35 a 60 mesh foi utilizada neste trabalho, devido à maior fração obtida. Esse pré-tratamento foi realizado antes das etapas de modificação com os reagentes (agentes modificantes) ácido tânico (AT), ácido poliacrílico (PACRIL) ou ácido poliacrílico-co-acrilamida (PAA).

Um planejamento experimental de triagem (screening design - STATGRAPHICS Centurion, StatPoint technologies, Inc, VA 20186, USA) com três variáveis em dois níveis (2^3) em duplicata consistindo de 16 + 4 (pontos centrais) experimentos, foi realizado a fim de determinar quais variáveis são significativas no processo de modificação das vagens de feijão, objetivando melhorar sua capacidade de adsorção. Para a modificação com ácido tânico, as variáveis pH, temperatura e concentração inicial de ácido tânico foram avaliadas. Em relação aos ácidos poliacrílico e poliacrílico-co-acrilamida, as variáveis massa de material (submetido a pré-tratamento alcalino), temperatura e concentração inicial de ácido poliacrílico e poliacrílico-co-acrilamida foram utilizadas. A capacidade de adsorção de cada material obtido em cada experimento do planejamento foi utilizada como resposta. A Tabela 5 mostra os fatores e níveis estudados para os três agentes modificantes.

Tabela 5 – Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental para o ácido tânico e os ácidos poliacrílico e poliacrílico-co-acrilamida.

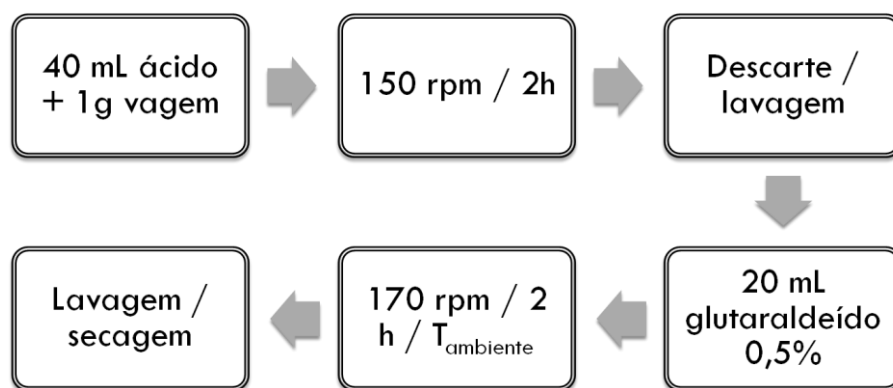
Agente Modificante	Variáveis	Símbolos	Níveis		
			-1	0	+1
Ácido Tânico	pH	A	2,0	5,5	9,0
	Temperatura (°C)	B	30	50	70
	Conc. Inicial (M)	C	0,02	0,06	0,1
Ácido Poliacrílico e Poliacrílico-co-acrilamida	Massa (g)	A	1,0	2,0	3,0
	Temperatura (°C)	B	30	50	70
	Conc. Inicial (g L ⁻¹)	C	1,0	2,0	3,0

Fonte: elaborada pela autora.

4.4.1. Procedimento de modificação usando Ácido Tânico

Os experimentos de modificação com ácido tânico da vagem de feijão submetida à pré-tratamento alcalino foram conduzidos em duas etapas. Na primeira etapa 40 mL de uma solução aquosa de ácido tânico, cujo pH e concentração foram previamente ajustados de acordo com o planejamento experimental (Tabela 5), foi adicionada a 1,0 g de vagem de feijão (35 - 60 mesh) sob agitação a 150 rpm por 2 horas e temperatura controlada em uma câmara incubadora com agitação orbital (*shaker*) MA420 Marconi. Após esse período, a solução sobrenadante foi descartada e o material adsorvente foi lavado com água destilada para remoção de excesso de ácido tânico. Ao material obtido foi adicionado 20 mL de glutaraldeído 0,5% (v.v⁻¹) e deixado sob agitação a 170 rpm por 2 horas em temperatura ambiente (29 °C) a fim de melhorar a resistência mecânica do material (MAO *et al.*, 2013). Em seguida o material obtido foi lavado com água destilada e seco em estufa a 60°C. A Figura 9 apresenta um fluxograma com as etapas de modificação da vagem seca do feijão com ácido tânico.

Figura 9 – Fluxograma das etapas de modificação da vagem seca do feijão com ácido tânico.



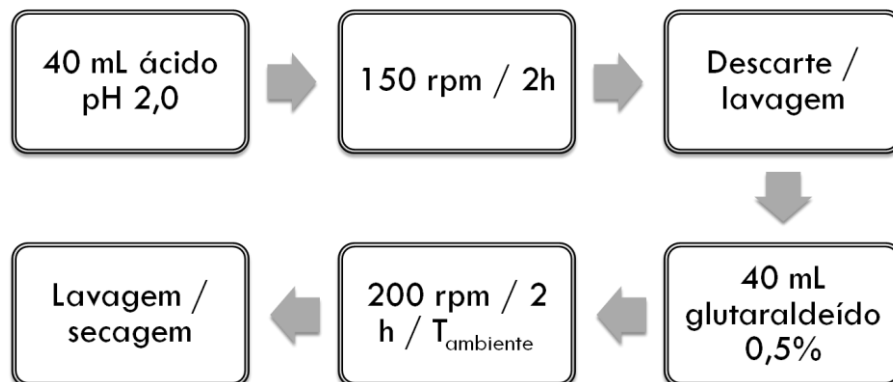
Fonte: Elaborada pela autora.

4.4.2. Procedimento de modificação usando Ácido Poliacrílico e Ácido Poliacrílico-co-Acrilamida

O procedimento utilizado na modificação das vagens de feijão com os ácidos poliacrílico e poliacrílico-co-acrilamida foi similar ao realizado para o ácido tânico. Na primeira etapa 40 mL de uma solução aquosa de ácido poliacrílico ou poliacrílico-co-acrilamida, em pH 2,0, cuja concentração foi previamente ajustada de acordo com o

planejamento experimental (Tabela 5), foi adicionada a uma massa, também de acordo com o planejamento experimental, de vagem de feijão (35 - 60 mesh) após o pré-tratamento alcalino, sob agitação a 150 rpm por 2 horas e temperatura controlada em uma câmara incubadora com agitação orbital (shaker) MA420 da Marconi. Após esse período, a solução sobrenadante foi descartada e o material adsorvente foi lavado com água destilada para remoção de excesso de ácido. Ao material obtido foi adicionado 40 mL de glutaraldeído 0,5% e deixado sob agitação a 200 rpm por 2 horas em temperatura ambiente (29 °C) a fim de melhorar a resistência mecânica do material (MAO *et al.*, 2013). Em seguida, o material obtido foi lavado com água destilada e seco em estufa a 60 °C. A Figura 10 apresenta um fluxograma com as etapas de modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico ou poliacrílico-co-acrilamida

Figura 10 – Fluxograma das etapas de modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico ou poliacrílico-co-acrilamida.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4.3. Obtenção da variável resposta na etapa de modificação

Foram realizados ensaios de adsorção em batelada com o material bruto (FB), tratado com NaOH 2,5 M (FNAOH2,5M) (ambos na granulometria de 35-60 mesh) e para cada material modificado (FAT – ácido tânico, FPACRIL – ácido poliacrílico, FPAA- ácido poliacrílico-co-acrilamida) onde 0,300 g de material foram adicionados a 25 mL de solução multielementar 1 mM (milimol L⁻¹) de cada íon metálico (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺) em pH 5,5 (tampão acetato de sódio/ácido acético) por 3 horas a 200 rpm. As capacidades de adsorção (q) de cada material foram calculadas de acordo com a equação 1 e utilizadas como variável resposta no planejamento experimental de modificação da vagem seca do feijão.

4.5. Caracterização do Material

Análises de Fluorescência de Raio-X, Infravermelho, Análise Termogravimétrica, Potencial de Carga Zero (PCZ) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no material bruto e nos materiais modificados (nas melhores condições obtidas pelo planejamento) a fim de verificar as mudanças ocorridas no material decorrente das modificações.

4.5.1. Fluorescência de Raio-X

A análise por fluorescência de raios X é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos.

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (modelo ZMS Mini II, Rigaku) pelo Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada

As ligações covalentes presentes em compostos orgânicos e inorgânicos absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho (PAVIA, 2010). A espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como: pastas, adesivos e pó que não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas ou filmes.

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), em espectrômetro da Bruker com acessório de ATR Miracle, cristal de diamante coberto com seleneto de zinco, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

4.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise Termogravimétrica foi realizada no material modificado com a finalidade de verificar a estabilidade térmica do mesmo, uma vez que nos estudos de adsorção a influência da temperatura é estudada.

A curva Termogravimétrica foi obtida aquecendo a amostra em um porta-amostra de platina, na faixa de temperatura de 0-800 °C, taxa de aquecimento de 10 %/min. em atmosfera de N₂. A massa de amostra utilizada foi de 8,3 mg para FAT, 6,8 mg para PAA e 5 mg para PACRIL. A análise foi realizada no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará com auxílio de uma termobalança Shimadzu modelo TGA-50.

4.5.4. Potencial de Carga Zero (pH_{PZC})

O pH na qual a carga superficial atinge o valor zero é definido como o ponto de carga zero. O pH desempenha um importante papel nos estudos de adsorção devido tanto a ionização de sítios quimicamente ativos na superfície do material quanto à especiação química (FIOL; VILLAESCUSA, 2009). Acima do potencial de carga zero, a superfície do material apresenta carga negativa e abaixo, a superfície é positiva.

O potencial de carga zero foi determinado pelo método da titulação potenciométrica de massas. As dosagens de adsorvente utilizadas foram 2,5; 5,0 e 7,5 g L⁻¹ para FAT, 40 e 55 g L⁻¹ para FPACRIL e 35 e 55 g L⁻¹ para FPAA foram colocadas em contato com uma solução de KNO₃ 0,03 M. A mistura foi agitada por 24 h a 250 rpm. Antes das titulações, uma gota de KOH 1M foi adicionada às suspensões para desprotonar os sítios na superfície do adsorvente. Em seguida as suspensões foram tituladas com ácido nítrico 0,1M sob agitação. O mesmo procedimento foi realizado no branco, ou seja, sem adição de material adsorvente. Os valores de pH no equilíbrio foram plotadas em relação ao volume de ácido adicionado. O pH_{PZC} foi determinado como o ponto em que as curvas se interceptam com o branco.

4.5.5. MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica do material pré e pós tratamento alcalino e modificações foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura. A análise foi realizada na Central Analítica da UFC situada no Departamento de Física em um Microscópio de Varredura INSPECT 50. As amostras foram metalizadas através de recobrimento com uma camada de 20 nm de ouro.

4.6. Estudo de otimização do processo de adsorção em batelada

Após a etapa de modificação, o melhor tratamento para cada ácido foi selecionado e os materiais modificados foram usados no estudo de adsorção em batelada. Esse estudo foi realizado em duas etapas: primeiro um planejamento fatorial de triagem foi realizado e em seguida um delineamento composto central rotacional para otimização.

Na primeira etapa, para verificar quais variáveis influenciam no processo adsorção dos íons metálicos dos materiais modificados, um planejamento experimental fracionário 2^{5-1} (STATGRAPHICS Centurion, StatPoint technologies, Inc, VA 20186, USA) com cinco variáveis em dois níveis em duplicata consistindo de 32 experimentos foi executado a fim de conhecer as variáveis de maior importância no sistema. As variáveis pH, massa de adsorvente (mg), temperatura (°C), velocidade de agitação (rpm) e concentração inicial (mM) foram estudadas. Os níveis das variáveis foram escolhidos a fim de alcançar a maior abrangência possível e dentro das limitações experimentais. O nível superior (+1) da variável pH ficou limitado a 5,5 devido à ocorrência de precipitação de íons metálicos acima desse valor. As variáveis massa e concentração inicial dos íons metálicos tiveram seus níveis selecionados a fim de verificar os efeitos em níveis extremos e possivelmente garantir o ponto ótimo dentro desses limites. Já as variáveis temperatura e agitação, tiveram seus níveis selecionados por limitações experimentais dos equipamentos utilizados. Para cada experimento usou-se o volume de 25 mL de solução multielmentar e o tempo de agitação foi de 3 h. A capacidade de adsorção do material adsorvente foi utilizada como variável resposta. A Tabela 6 mostra os níveis e fatores estudados na etapa dos ensaios de adsorção em batelada.

Tabela 6 – Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental fracionário para triagem das variáveis para adsorção em batelada dos três materiais modificados.

Variáveis	Símbolos	Níveis	
		-1	+1
pH	A	1,5	5,5
Massa (mg)	B	50	350
Temperatura (°C)	C	30	70
Agitação (rpm)	D	150	250
Concentração Inicial (mM)	E	0,2	5,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Após a etapa de triagem foram selecionadas as três variáveis que mais influenciaram no processo de adsorção e um delineamento composto central rotacional (DCCR) (STATGRAPHICS Centurion, StatPoint technologies, Inc, VA 20186, USA) com três variáveis foi realizado com a finalidade de otimizar os fatores para o estudo de adsorção em batelada. O planejamento dessa etapa foi realizado em duplicata consistindo de 34 experimentos sendo 3 pontos centrais por bloco (14 experimentos + 3 pontos centrais). As variáveis pH, massa de adsorvente (mg) e concentração inicial (mM) foram estudadas. A temperatura e a agitação foram fixadas em 30 °C e 200 rpm, respectivamente. Para cada experimento usou-se o volume de 25 mL de solução multielmentar e o tempo de agitação foi 3 h. A Tabela 7 mostra os níveis e fatores estudados na segunda etapa dos ensaios de adsorção em batelada. Os níveis foram ampliados em decorrência dos resultados obtidos no planejamento fracionário, principalmente a variável concentração inicial que mostrou uma tendência de crescimento do efeito sobre a resposta.

Tabela 7 – Níveis dos fatores estudados no delineamento composto central rotacional para otimização das variáveis para adsorção em batelada dos três materiais modificados.

Variáveis	Símbolos	Níveis				
		- α	-1	0	1	α
pH	A	1,3	2,2	3,5	4,8	5,7
Massa (mg)	B	31,8	100	200	300	368
Concentração Inicial (mM)	C	0,3	2,0	4,5	7,0	8,7

Fonte: Elaborada pela autora.

4.7. Estudo da Granulometria

O tamanho da partícula desempenha importante papel nos estudos de adsorção e está intimamente relacionada com a área superficial. Quanto menor a partícula, maior a área superficial para a mesma massa de material. No presente trabalho foram realizados ensaios de adsorção em três faixas granulométricas: 35 – 60 mesh (0,5 – 0,250 mm), 60 – 100 mesh (0,250 – 0,150 mm) e >100 mesh (<0,150 mm). Foram realizados ensaios de adsorção em batelada com os materiais tratados (FAT, FPACRIL e FPAA) onde 0,200 g de material foram adicionados a 25 mL de solução multielementar 4,5 mM (mmol L^{-1}) de cada íon metálico (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) em pH 4,0 (tampão acetato de sódio/ácido acético) por 3 h a 200 rpm em temperatura ambiente (30 °C) de acordo com os resultados encontrados nos experimentos de otimização.

4.8. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. No estudo de cinética de adsorção 0,200 g do adsorvente modificado com ácido tânico foram colocados em contato com 25 mL da solução multielementar na concentração de 0,3, 1,0 e 4,5 mmol L^{-1} de cada íon metálico, em pH 4,0 sob agitação de 200 rpm. Os intervalos de tempo de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 30, 60, 120 e 180 min. foram selecionados a fim de verificar a dependência da adsorção com o tempo. Os experimentos foram realizados em duplicatas. Os dados experimentais obtidos neste ensaio cinético foram aplicados aos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intrapartícula de acordo com as seções 3.6.2.1, 3.6.2.2 e 3.6.2.3 deste trabalho.

4.9. Isoterma de Adsorção

Os ensaios de isotermas de adsorção foram realizados em sistema mono e multielementar. Nos ensaios em sistema multielementar, 0,200 g de adsorvente modificado com ácido tânico foram adicionados a 25 mL de solução multielementar em pH 4,0 sob agitação de 200 rpm, em temperatura ambiente (30 °C) em concentrações iniciais de 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mmol L⁻¹. Os frascos foram mantidos sob agitação durante 2 h a fim de atingirem o equilíbrio e em seguida analisadas. Os testes foram realizados em duplicata. Nos ensaios em sistema monoelementar, as condições foram mantidas as mesmas do sistema multielementar, sendo que a faixa de concentração estudada foi ampliada e acrescentadas as concentrações de 7 e 9 mmol L⁻¹. Em seguida as curvas de isotermas de adsorção foram grafadas relacionando a concentração do soluto na fase sólida q (mmol g⁻¹) em função da concentração do soluto na fase líquida C_e (mmol L⁻¹) após o equilíbrio ser alcançado. Além disso, os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram estudadas usando os dados experimentais de acordo com as equações mostradas nas seções 3.6.1.1 e 3.6.1.2 deste trabalho.

4.10. Comparação com carvão ativado

A capacidade de adsorção do material estudado foi comparado com a capacidade do carvão ativado nas mesmas condições. O ensaio foi realizado em sistema multielementar onde 0.200 g de adsorvente modificado com ácido tânico ou carvão ativado foram adicionados a 25mL de solução contendo os íons metálicos em pH 4,0 sob agitação de 200 rpm, em temperatura ambiente (30 °C) e concentração inicial de 5,0 mmol L⁻¹.

4.11. Determinação dos íons metálicos

A determinação da concentração dos íons metálicos para o estudo de adsorção foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) Varian modelo AA240FS. A faixa de trabalho utilizada nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, bem como a faixa típica linear utilizada são mostrados na Tabela 8. A chama utilizada foi do tipo ar/acetileno.

Tabela 8 - Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica Linear (mg L⁻¹)
Cu²⁺	327,4	0,5-24,0
Pb²⁺	283,3	0,5-50,0
Cd²⁺	228,8	0,1-3,0
Ni²⁺	232,0	0,5-20,0
Zn²⁺	213,9	0,5 – 2,5

Fonte: Elaborada pela autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Modificação da vagem seca do feijão

O uso de planejamento experimental em um processo permite verificar todas as combinações possíveis de vários níveis dos fatores (ou variáveis) estudados, evitando os experimentos tradicionais onde os fatores são variados um de cada vez (CARMONA *et al.*, 2005). As variáveis pH (A), temperatura (B) e concentração inicial (C) para o ácido tânico e massa de adsorvente (A), temperatura (B) e concentração inicial (C) para os ácidos poliacrílico e acrílico-co-acrilamida foram estudadas no processo de modificação da vagem seca do feijão, sendo a capacidade de adsorção em solução multielementar utilizada como resposta.

5.1.1. Modificação com Ácido Tânico

Na Tabela 9 são apresentadas a matriz de planejamento juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico, assim como para a soma de todas as capacidades (q_{total}) de cada experimento para os materiais modificados com ácido tânico. Pode-se observar que as maiores capacidades de adsorção encontradas foram para os íons chumbo e cobre. Já os íons níquel, cádmio e zinco apresentaram capacidades de adsorção semelhantes.

Tabela 9 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (média e desvio padrão) para os fatores (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no planejamento experimental para modificação da vagem seca do feijão com ácido tânico.

Exp.	Fatores codificados			q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	total
1	+1	-1	-1	9,81±0,56	8,73±0,03	5,03±0,54	4,04±0,43	4,34±1,88	31,95±2,08
2	+1	-1	+1	9,92±0,40	8,57±0,09	4,78±0,66	4,78±0,69	5,52±0,03	33,58±1,04
3	+1	+1	+1	10,09±0,17	8,65±0,16	4,58±0,16	3,94±0,30	5,34±0,19	32,62±0,46
4	-1	-1	+1	9,34±0,12	8,20±0,12	6,04±0,11	6,04±0,68	6,30±0,27	35,94±0,77
5	-1	-1	-1	9,92±0,08	8,97±0,06	6,07±0,18	6,91±0,08	6,17±0,05	38,06±0,23
6	-1	+1	+1	7,87±1,90	8,09±0,05	5,56±0,19	6,57±0,12	5,95±0,17	34,05±1,92
7	0	0	0	9,79±0,28	8,85±0,28	6,13±0,19	6,86±0,46	6,23±0,10	37,88±0,65
8	0	0	0	9,94±0,31	9,04±0,3	6,21±0,12	6,81±1,06	6,37±0,09	38,39±1,16
9	-1	+1	-1	9,90±0,15	8,96±0,19	5,71±0,17	6,54±0,31	5,99±0,07	37,12±0,44
10	+1	+1	-1	10,04±0,00	8,65±0,00	5,09±0,33	5,00±0,31	5,61±0,00	34,42±0,46

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos dados da Tabela 9 foi realizada a análise de variância (ANOVA - APÊNCICE A) com a finalidade de avaliar efeitos e coeficientes significativos. A partir da ANOVA, os coeficientes foram grafados (Figura 11a), de forma que o efeito foi padronizado, onde por sua vez são mostradas as variáveis significativas com 95% de confiança (p-valor). Pode-se observar pela Figura 11 que para q_{total} , apenas a variável pH foi significativa, ou seja, o aumento do pH na etapa de modificação resultou em materiais adsorventes com menores capacidades de adsorção. Mao *et al.* (2013) estudando a remoção de cádmio por biomassa de bactéria modificada com ácido poliacrílico sugeriram que uma reação de esterificação pode estar ocorrendo e que ligação química se dá entre os grupos hidroxila da biomassa e os grupos carboxílicos do ácido poliacrílico, sendo essa reação catalisada em pH ácido. Reddy *et al.* (2012) realizaram estudo similar onde realizaram primeiro tratamento alcalino em folhas da árvore da *Moringa oleifera* seguida de reação com ácido cítrico. Os autores sugeriram a ocorrência de uma reação de esterificação entre os grupos alcoólicos da celulose e o ácido cítrico que aumentou significativamente a capacidade de adsorção do material.

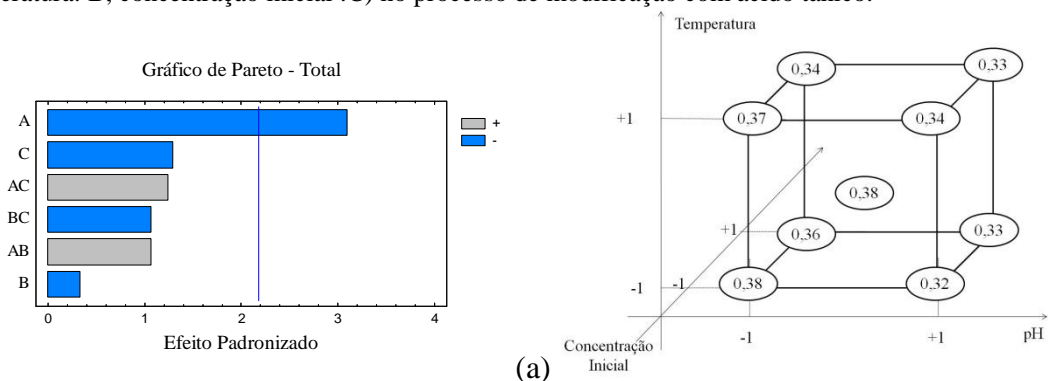
O aumento da temperatura e da concentração inicial, apesar de não terem resultado em variáveis significativas, apresentaram efeito negativo. Üçer *et al.* (2005),

estudando a imobilização de ácido tânico em carvão ativado para remoção de ferro (III), observou que tanto o aumento da temperatura quanto da concentração inicial de ácido tânico em solução resultou em um aumento da quantidade de ácido tânico imobilizado. Contudo, o aumento de ácido tânico imobilizado resultou na redução da remoção de íons ferro em solução. Os autores citam que isso pode ser devido às interações entre as moléculas de ácido tânico umas com as outras e conseqüentemente a redução dos sítios que interagiriam com o íon metálico, corroborando os dados encontrados neste trabalho. Tan e Xiao (2009), também sugeriram um impedimento estérico resultante do aumento de grupos carboxílicos no caule de trigo modificado com metanol na remoção de íons cádmio.

A Figura 11b apresenta um diagrama do planejamento com a média das respostas correspondente a cada experimento. É possível observar que o aumento do pH resultou na redução das capacidades de adsorção dos materiais em todos os sentidos. Isso acarretou no efeito significativo dessa variável para o processo de modificação da vagem seca do feijão com ácido tânico. Pode-se observar também que tanto o aumento da temperatura quanto da concentração inicial resultou na redução da capacidade de adsorção dos materiais, contudo esse efeito foi menor que o pH.

Os valores encontrados mostram a importância de um teste multivariado. As pequenas diferenças encontradas nos resultados foram estatisticamente diferentes como pode ser comparado entre o gráfico de Pareto da Figura 11a e o Diagrama da Figura 11b. Interações entre as variáveis também foram observadas, apesar de não resultarem em efeitos significativos. Essas interações são difíceis ou até mesmo impossíveis de serem identificadas em experimentos tradicionais. Observou-se também que uma pequena concentração de ácido tânico foi requerida para se obter um adsorvente com maior capacidade.

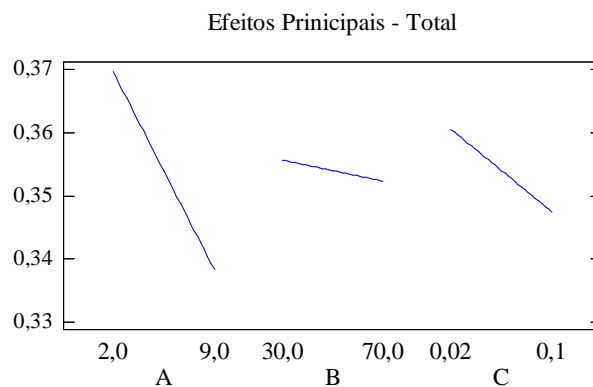
Figura 11 - Gráficos de Pareto (a) e diagrama (b) dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido tânico.



Fonte: Elaborada pela autora.

Observando os gráficos dos efeitos principais na Figura 12, vê-se que, as três variáveis apresentaram efeitos negativos como já foi dito anteriormente. Contudo, o efeito da temperatura foi pequeno quando se passou do menor nível (30 °C) para o maior (70 °C), principalmente em relação às outras duas variáveis. A concentração inicial, apesar de ter apresentado efeito maior que a temperatura, também resultou em não significativo, o que mostra uma economia no processo de modificação, pois menos reagente será necessário durante o processo. A variável pH apresentou efeito negativo e, como foi visto nos gráficos de Pareto, significativo, possivelmente pelas razões já expostas anteriormente.

Figura 12 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido tânico.



Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando os efeitos significativos para q_{total} , as condições escolhidas no processo de modificação do material para os estudos de adsorção subsequentes foram: pH 2,0, temperatura 30° C e concentração inicial de ácido tânico 0,02 M.

5.1.2. Modificação com Ácido Poliacrílico

A Tabela 10 apresenta a matriz de planejamento com as respectivas capacidades de adsorção para cada íon metálico e q_{total} . As maiores capacidades de adsorção observadas foram para os íons chumbo, indicando que os sítios adsorventes presentes na superfície do material modificado apresentam preferência por esse metal. Os demais íons apresentaram capacidades de adsorção próximas, sendo os menores valores encontrados para os íons níquel.

Tabela 10 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (média e desvio padrão) para os fatores (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no planejamento experimental para modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico.

Exp.	Fatores codificados			q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	total
1	+1	+1	+1	8,60±0,01	6,78±0,18	5,83±0,14	6,79±0,04	6,66±0,19	34,65±0,25
2	+1	+1	-1	8,53±0,05	6,68±0,03	5,66±0,06	6,32±0,29	6,20±0,36	33,39±0,46
3	0	0	0	8,65±0,02	6,82±0,03	5,79±0,02	6,52±0,24	6,44±0,32	34,22±0,40
4	-1	+1	+1	8,55±0,18	6,90±0,20	6,06±0,12	7,21±0,16	6,71±0,18	35,43±0,38
5	-1	-1	+1	8,57±0,07	6,90±0,16	6,21±0,07	7,43±0,19	6,98±0,09	36,10±0,27
6	-1	+1	-1	8,49±0,14	6,65±0,10	5,59±0,06	6,36±0,05	6,28±0,04	33,36±0,19
7	-1	-1	-1	8,53±0,16	6,74±0,02	5,79±0,05	6,62±0,33	6,43±0,44	34,09±0,57
8	+1	-1	+1	8,63±0,01	6,75±0,10	5,77±0,19	6,69±0,04	6,52±0,10	34,36±0,24
9	+1	-1	-1	8,55±0,05	6,68±0,11	5,73±0,05	6,45±0,29	6,23±0,31	33,64±0,44
10	0	0	0	8,57±0,01	6,80±0,03	5,87±0,09	6,64±0,07	6,64±0,11	34,51±0,16

Fonte: Elaborada pela autora.

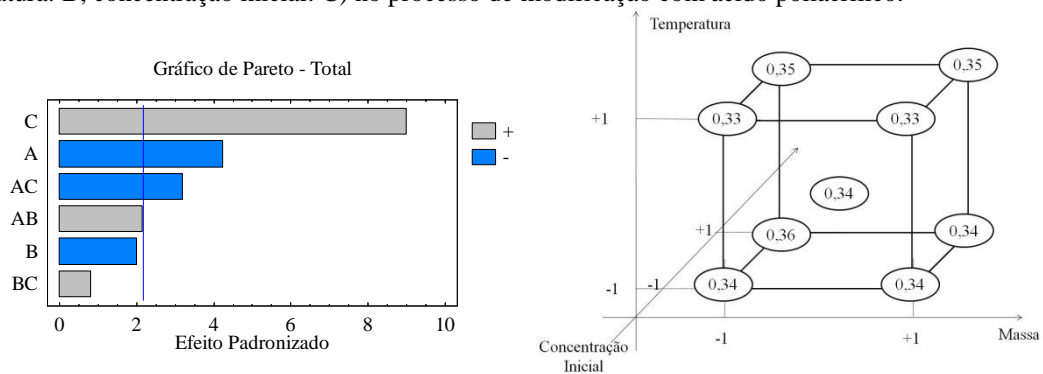
A análise de variância (ANOVA - APÊNDICE B) foi realizada nos dados da Tabela 10 a fim de serem avaliados os efeitos e coeficientes significativos. A partir da ANOVA, os coeficientes foram grafados (Figura 13(a)), de forma que o efeito foi padronizado, onde por sua vez são mostradas as variáveis significativas com 95% de confiança (p-valor). Observando o gráfico para q_{total} , vê-se que o aumento da concentração inicial de ácido poliacrílico foi significativo e positivo, ou seja, mais ácido poliacrílico foi imobilizado na superfície da vagem de feijão resultando em maiores capacidades de adsorção. Quanto mais ácido poliacrílico, mais sítios adsorventes disponíveis para se ligar aos íons em solução.

O aumento da massa resultou em um efeito negativo no processo de modificação. Isso pode ser devido à redução da relação *solução de ácido : massa* quando se passou do nível inferior para o nível superior desta variável. Considerando uma concentração de 3 g L⁻¹ de ácido poliacrílico, a relação passou de 3:1 para 3:3. Isso pode ter ocasionado um impedimento estérico, ou seja, o polímero presente na solução ficou impedido de se ligar à superfície do material devido à grande massa de vagem seca de feijão pré-tratada. A interação entre massa e

concentração inicial também foi significativa e negativa, ou seja, o aumento das duas variáveis ao mesmo tempo resultou em materiais com menores capacidades de adsorção. Esse efeito negativo de interação pode ter sido decorrente do efeito negativo da massa e do efeito positivo e maior da concentração inicial.

Pelo diagrama na Figura 13(b) pode-se observar que as capacidades de adsorção média de cada experimento ficaram próximas, contudo, ainda assim, algumas variáveis apresentaram efeitos significativos. Os dados do diagrama apenas reforçam os resultados do gráfico de Pareto, fornecendo uma melhor visão dos resultados apresentados.

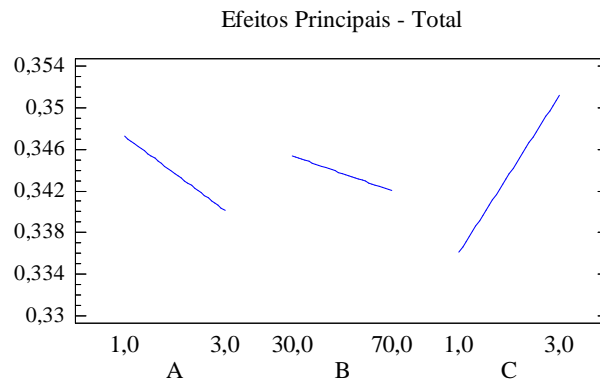
Figura 13 - Gráficos de Pareto (a) e diagrama (b) dos efeitos principais e de interação das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial: C) no processo de modificação com ácido poliacrílico.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 14 apresenta os efeitos principais das variáveis no processo de modificação com ácido poliacrílico. Pode-se observar que as variáveis massa e temperatura apresentaram efeitos negativos, enquanto a concentração inicial de ácido poliacrílico apresentou efeito positivo. Apesar de semelhantes visualmente, apenas a massa apresentou efeito significativo em relação à temperatura, como foi visto anteriormente. Observa-se ainda que o efeito positivo da concentração inicial foi mais pronunciado que da temperatura e da massa.

Figura 14 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido poliacrílico.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.3. Modificação com Ácido Poliacrílico-co-acrilamida

Na Tabela 11 podem ser vistas a matriz de planejamento do processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida e as respectivas capacidades de adsorção para cada íon metálico e q_{total} . Observa-se que para o íon chumbo, assim como nas modificações anteriores, as capacidades de adsorção foram maiores. Contudo para os outros íons metálicos os resultados foram um pouco diferentes. Chumbo e zinco apresentaram comportamento semelhante entre si, assim como níquel e cádmio. Pode ser visto também que as menores capacidades de adsorção encontradas se deram para os íons níquel e cádmio no experimento 6.

Tabela 11 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores (pH: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no planejamento experimental para modificação da vagem seca do feijão com ácido poliacrílico-co-acrilamida.

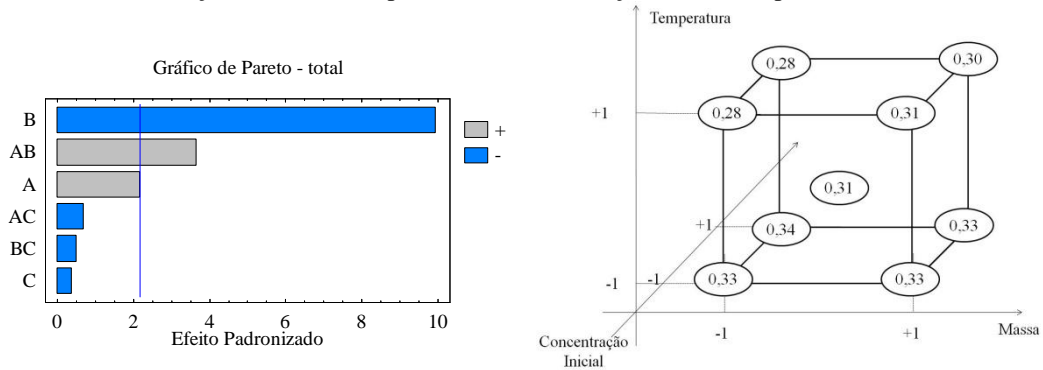
Exp.	Fatores codificados			q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	total
1	+1	+1	+1	8,52±0,08	6,32±0,02	4,53±0,18	4,69±1,87	6,12±0,26	30,18±1,89
2	+1	+1	-1	8,66±0,02	6,38±0,01	4,09±0,20	5,91±0,09	6,10±0,04	31,15±0,22
3	0	0	0	8,47±0,03	6,30±0,00	4,29±0,29	5,82±0,02	6,01±0,01	30,90±0,29
4	-1	+1	+1	8,50±0,04	6,25±0,01	4,21±0,30	3,74±0,00	5,79±0,02	28,49±0,30
5	-1	-1	+1	8,68±0,01	6,62±0,01	5,38±0,26	6,50±0,13	6,65±0,16	33,82±0,33
6	-1	+1	-1	8,58±0,07	6,28±0,06	3,97±0,18	3,53±0,38	5,81±0,07	28,17±0,43
7	-1	-1	-1	8,64±0,13	6,57±0,08	5,25±0,63	6,59±0,27	6,71±0,14	33,77±0,72
8	+1	-1	+1	8,59±0,01	6,51±0,00	5,27±0,41	6,36±0,14	6,54±0,04	33,27±0,43
9	+1	-1	-1	8,49±0,14	6,47±0,10	5,28±0,47	6,39±0,10	6,51±0,02	33,14±0,52
10	0	0	0	8,61±0,04	6,39±0,04	4,32±0,38	5,81±0,00	5,99±0,08	31,12±0,39

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise de variância (ANOVA - APÊNDICE C) foi realizada nos dados da Tabela 11 a fim de serem avaliados os efeitos e coeficientes significativos. A partir da ANOVA, os coeficientes foram grafados (Figura 15(a)), de forma que o efeito foi padronizado, onde por sua vez são mostradas as variáveis significativas com 95% de confiança (p-valor). A partir do gráfico da Figura 15(a) percebe-se que a variável temperatura (B) foi significativa, assim como a interação entre massa e temperatura (AB). Contudo, os efeitos mostraram-se contrários, ou seja, o aumento da temperatura resultou num efeito negativo, enquanto a interação massa *versus* temperatura apresentou efeito positivo. Como exposto anteriormente no processo de modificação para os outros ácidos, o aumento da temperatura pode ter resultado numa maior interação entre as moléculas e redução no número de sítios adsorventes resultando em menores capacidades de adsorção. Esse efeito da temperatura pode ser claramente observado no diagrama da Figura 15(b). A capacidade de adsorção total (q_{total}) dos íons metálicos reduziu de 0,34 para 0,28 mmol g⁻¹ quando a temperatura aumentou de 30 para 70 °C utilizando-se uma massa de 1 g e concentração inicial de 3 g L⁻¹, como pode ser visto no diagrama. Ainda no diagrama da Figura 15(b) pode-se ver que o aumento da massa na temperatura de 70 °C resultou também num aumento da capacidade de adsorção, sendo este efeito observado no gráfico de Pareto como a interação entre as duas variáveis (AB). Contudo, percebe-se, tanto pelo gráfico de

Pareto quanto pelo diagrama, que de modo geral o aumento da temperatura resultou num efeito negativo na adsorção dos íons metálicos.

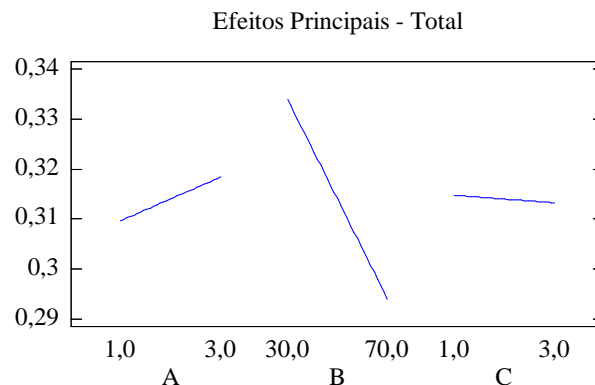
Figura 15 - Gráficos de Pareto (a) e diagrama (b) dos efeitos principais e de interação das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 16 apresenta os efeitos principais das variáveis no processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Apenas a variável massa apresentou um pequeno efeito positivo. Tanto temperatura quanto concentração inicial resultaram em efeitos negativos, sendo o primeiro mais pronunciado. Pode-se observar também que o aumento da concentração inicial de ácido poliacrílico-co-acrilamida praticamente não apresentou efeito na capacidade de adsorção, apresentando apenas um pequeno decréscimo.

Figura 16 - Gráfico dos efeitos principais das variáveis (massa: A, temperatura: B, concentração inicial :C) no processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida.



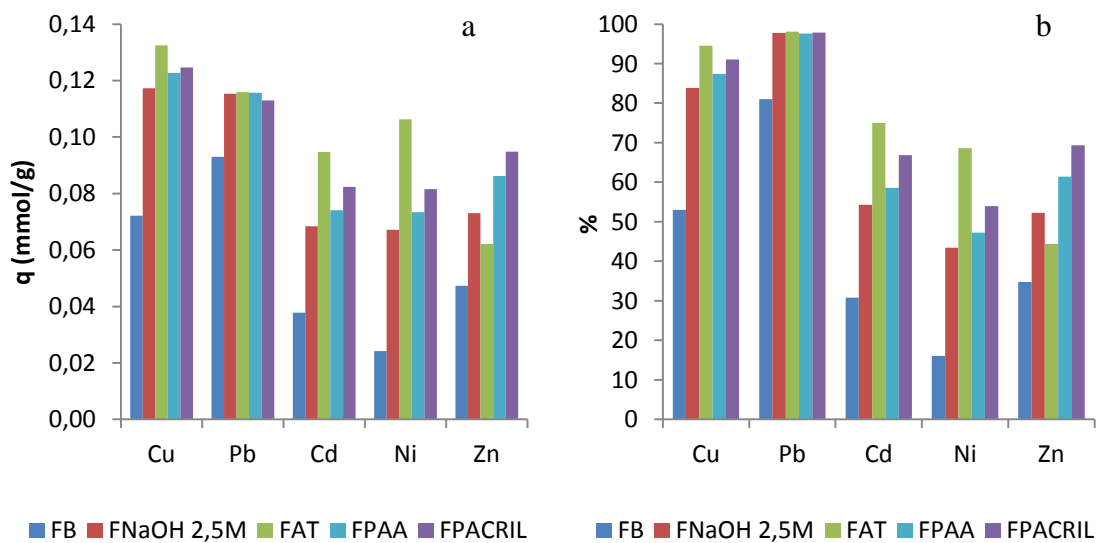
Fonte: Elaborada pela autora.

Após a verificação da influência das variáveis estudadas no processo de modificação da vagem seca do feijão, as condições abaixo foram escolhidas para as etapas posteriores:

- Ácido Tânico: pH 2,0, 30 °C e concentração inicial 0,02M;
- Ácido Poliacrílico: massa 1,0 g, 30 °C e concentração inicial 3g/L;
- Ácido Poliacrílico-co-acrilamida: massa 1,0 g, 30 °C e concentração inicial 1g/L.

Um estudo comparativo do material não modificado e dos materiais modificados foi realizado a fim de verificar o aumento na capacidade de adsorção. A Figura 17 apresenta as capacidades de adsorção para cada metal dos materiais modificados e bruto em mmol/g (a) e percentual de remoção (b). Pode-se observar que em geral houve aumento na capacidade de adsorção após o pré-tratamento alcalino, e mais ainda após a modificação, principalmente para o ácido tânico. Para o chumbo, o aumento na capacidade de adsorção só foi observado do material bruto para o alcalinizado. Os efeitos das modificações para este íon não foram observados, provavelmente por ter sido totalmente removido (98%) na concentração utilizada (1mM). Os percentuais de remoção aumentaram em média em até 25 % do feijão bruto para o alcalinizado e em 20 % do material alcalinizado para os modificados, resultando em um aumento total de 45%, considerando a remoção dos cinco íons metálicos ao mesmo tempo. Souza Neto *et al.* (2012), estudando a remoção apenas de íons cádmio no bagaço de coco modificado com amônia/tiouréia, encontraram um aumento no percentual de remoção de cerca de 38% em relação ao material não modificado.

Figura 17 - Gráfico comparativo dos materiais modificados e bruto: a) em mmol/g e b) em %.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.2. Caracterização

5.2.1. Fluorescência de Raio-X

A análise de Fluorescência de Raio-X foi realizada com o propósito de identificar e determinar os elementos presentes nos adsorventes. Foram analisadas a vagem do feijão bruto (FB), submetido à pré-tratamento alcalino (FNaOH2,5M), e modificados (FAT, FPAA, FPACRIL). Os dados são apresentados na Tabela 12. Pode-se observar que após o pré-tratamento alcalino e modificações, houve aumento no teor de cálcio, chegando a 100% na vagem do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Silício e enxofre estão presentes nas amostras modificadas enquanto potássio tem seu teor reduzido a 10% na vagem submetida a pré-tratamento alcalino e 2% na modificada com ácido tânico. Esses dados indicam que os elementos removidos estão presentes na fração solúvel, enquanto os demais elementos continuam nos materiais adsorventes após as modificações.

Tabela 12 - Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nos materiais: FB, FNaOH2,5M, FAT, FPAA, FACRIL.

Material	%							
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
FB	0,66	1,27	1,40	0,83	3,04	57,73	34,08	0,99
FNaOH2,5M	-	4,91	-	1,37	-	5,65	88,10	-
FAT	-	5,40	-	1,52	0,39	2,73	89,96	-
FPACRIL	-	5,14	-	1,85	0,35	-	92,66	-
FPAA	-	-	-	-	-	-	100,00	-

Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada

A espectroscopia na região do infravermelho por Reflexão Total Atenuada (ATR) é uma técnica em que o feixe de radiação infravermelha incide num cristal e sofre uma reflexão interna total quando o ângulo de incidência na superfície entre a amostra e o cristal é maior que o ângulo crítico, que é uma função do índice de refração de duas superfícies. Quando tal fato ocorre, uma fração do comprimento de onda do feixe ultrapassa a superfície de reflexão, penetrando na amostra. Quando uma molécula absorve parte da radiação, o feixe

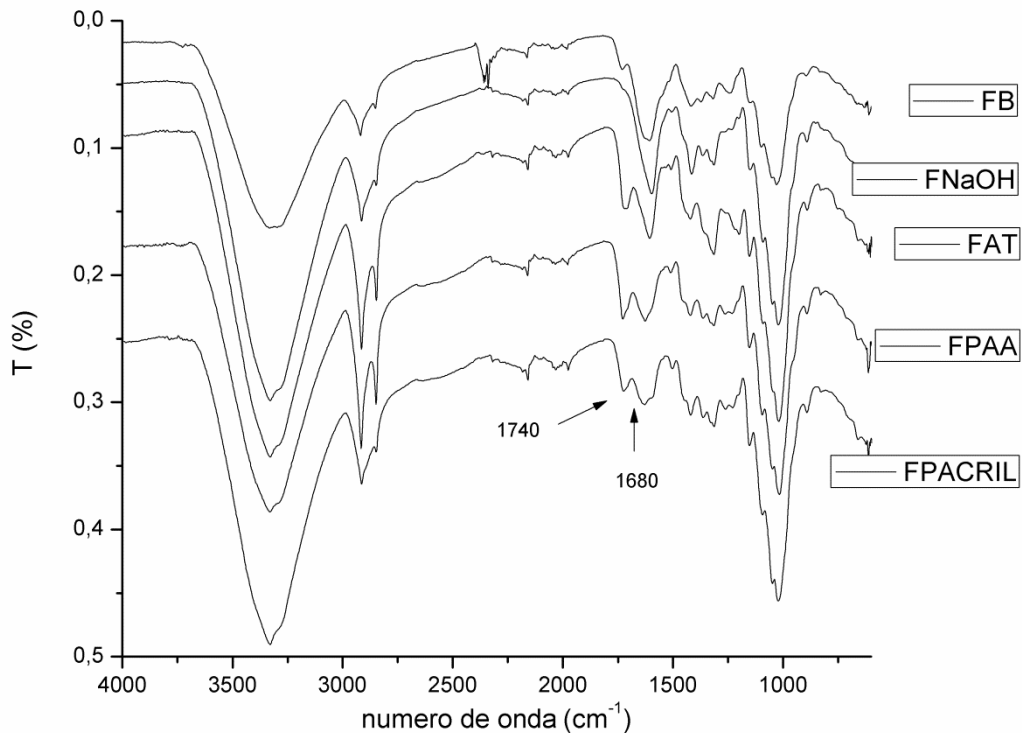
perde energia nos comprimentos de onda que a amostra absorveu devido a transições entre estados vibracionais de diferentes grupos funcionais presentes no material. O resultado da radiação atenuada é quantizado e plotada em função do comprimento de onda pelo espectrômetro, o que dá origem ao espectro característico da amostra (OLIVEIRA, 2012; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Os espectros de infravermelho ATR da vagem seca do feijão bruto (FB), feijão submetido a pré-tratamento alcalino (FNaOH2,5M) e materiais modificados (FAT, FPACRIL e FPAA) são apresentados na Figura 18. Os espectros indicaram a presença de grupos funcionais característicos de materiais lignocelulósicos. As bandas em 3429, 2937, 1637, 1384, 1051 e 887 cm^{-1} são associadas à celulose. As seguintes bandas podem ser observadas: estiramento de grupos hidroxila em 3400 cm^{-1} , estiramento C-H em 2934 cm^{-1} , fracas bandas decorrentes de vibrações de esqueleto aromático 1607, 1511, 1427 e 1323 cm^{-1} , estiramentos C-H e C-O de grupos acetil de hemiceluloses, estiramentos C-O e C-O-C de celulosas e hemicelulosas. (SOUSA NETO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2014, SALIBA *et al.*, 2005, PAVIA, 2010).

Aldeídos apresentam uma banda muito forte do grupo carbonila (C=O), na faixa entre 1740 e 1725 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída tanto aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona não conjugados das ligninas e das holocelulosas, quanto pode ter sido decorrente do uso do glutaraldeído como agente de *crosslink* na última etapa da modificação (PAVIA, 2010; PASTORE *et al.*, 2008). Pode ser observado que, para os três materiais modificados (FAT, FPAA, FPACRIL), essa banda apresentou-se intensificada em relação ao material alcalino.

Amidas primárias e secundárias em fase sólida têm absorções C=O largas entre 1680 e 1630 cm^{-1} . A banda C=O sobrepõe parcialmente a banda de dobramento N-H, que aparece na faixa de 164 a 1620 cm^{-1} , fazendo a banda C=O aparecer como um dubleto, como pode ser visto no gráfico de FPAA (PAVIA, 2010).

Figura 18 - Espectros de da vagem seca do feijão bruto (FB), feijão submetido a pré-tratamento alcalino (FNaOH2,5M) e materiais modificados (FAT, FPACRIL e FPAA).



Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas são importantes ferramentas de caracterização de materiais poliméricos, pois a estabilidade térmica dos mesmos consiste em propriedades importantes para avaliar possíveis aplicações (RAZERA, 2006; TRINDADE *et al.*, 2005).

A Figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas e DTG dos materiais modificados com ácido tânico (a), ácido poliacrílico (b) e ácido poliacrílico-co-acrilamida (c). Para os três materiais, observa-se uma perda de massa até a temperatura de 100 °C que está relacionada à umidade relativa do material, decorrente do caráter hidrofílico das fibras (BARRETO, 2009). São observados para os três materiais dois eventos de perda de massa que se iniciam à 200 °C, sendo que para ácido tânico o primeiro evento foi mais visível. É possível que esse primeiro evento de degradação visualizado na faixa de 200 a 250 °C seja referente aos agentes modificantes uma vez que as modificações químicas ocorrem principalmente na superfície dos materiais (TRINDADE *et al.*, 2005).

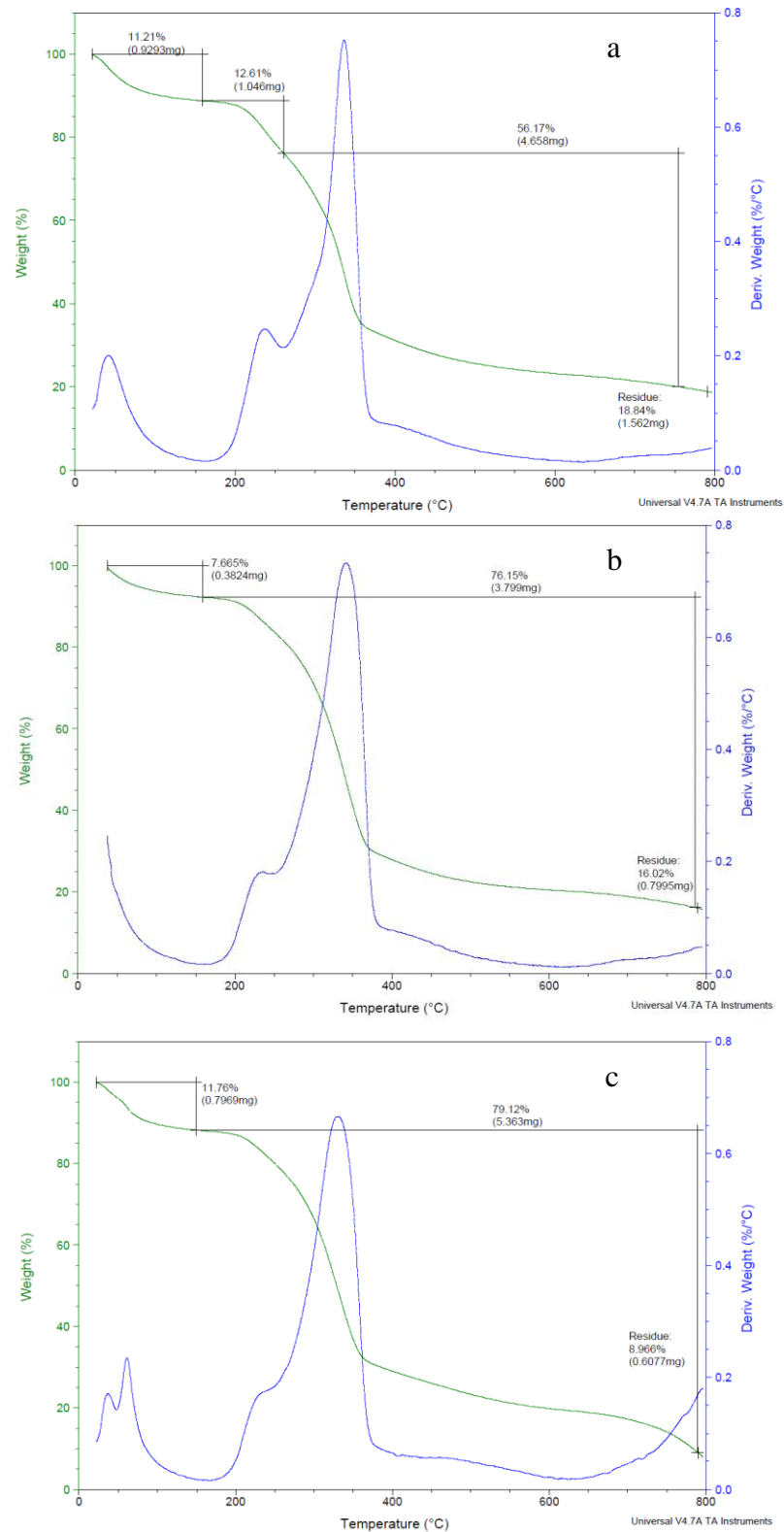
A maior perda de massa, contudo ocorre entre 280 e 380 °C, também para os três materiais. A literatura relata que a decomposição de polissacarídeos presentes em materiais lignocelulósicos se dá em torno de 300 °C e a decomposição da lignina em torno de 480 °C

(TRINDADE *et al.*, 2005). Como pode ser visto, apenas na faixa de 280 a 380 °C foram observadas perdas de massa referente praticamente a celulose e agentes modificantes. Como os materiais modificados são submetidos a pré-tratamento alcalino, a maior parte da lignina foi removida e uma pequena elevação é vista em torno de 400 °C para os três materiais.

As perdas de massa observadas nas curvas de TG ocorrem devido a diversas reações de oxidação e degradação envolvendo quebra de ligações e formação de grupos radicalares. A reação termolítica na celulose ocorre pela quebra de ligações glicosídicas, ligações C-O, C-H e C-C assim como desidratação (TRINDADE *et al.*, 2005; RAZERA, 2006).

Outro fator importante de ser mencionado é a estabilidade térmica do material. Como o início da degradação se deu a 200°, foi possível verificar que o material apresenta boa estabilidade para os estudos de adsorção subsequentes.

Figura 19 - Curvas TGA e DTG da vagem seca do feijão modificada: a) ácido tânico, b) ácido poliacrílico e c) ácido poliacrílico-co-acrilamida.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.4. Potencial de carga zero (pH_{PCZ})

O potencial de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a carga superficial do adsorvente é zero. É um importante parâmetro que caracteriza o comportamento ácido-base de superfícies de sólidos, podendo ser útil na explanação dos mecanismos de adsorção. Além disso, o pH influencia na especiação química do íon metálico em solução (VAKROS; KORDULIS; LYCOURGHOTIS, 2002; FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

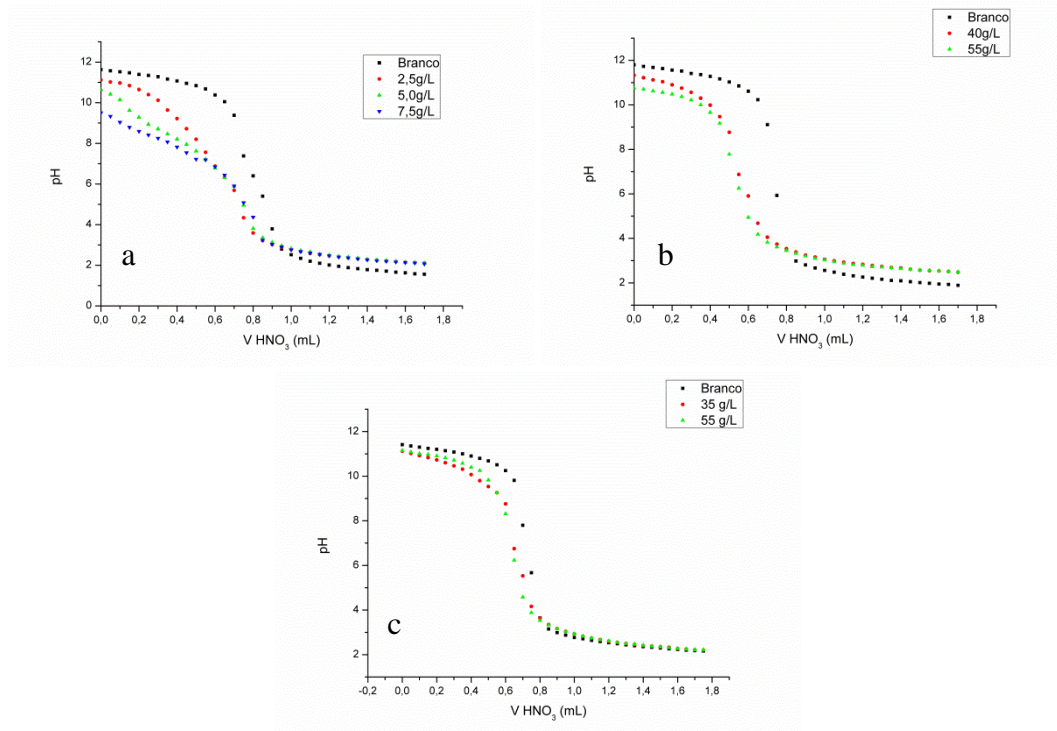
O pH_{PCZ} dos materiais modificados FAT, FPAA e FPACRIL foi determinado pelo método da titulação potenciométrica de massa onde as curvas experimentais são apresentadas na Figura 20 e os valores de pH_{PCZ} obtidos das curvas na Tabela 13. Pode ser observado que os valores de potencial de carga zero ficaram entre 2,9 e 3,5, em pH ácido. Acima dessa faixa de pH, a superfície do adsorvente possui cargas negativas, o que pode favorecer a adsorção dos íons metálicos estudados no presente trabalho, visto que os mesmos possuem cargas positivas em solução. Fiol e Villaescusa (2009), estudando o potencial de carga zero de diferentes materiais vegetais encontram valores entre 3,6 e 6,8 de pH_{PCZ} e atribuíram esses resultados aos diferentes grupos funcionais presentes nos mesmos, apesar da composição estrutural similar. No presente trabalho, os materiais foram submetidos a pré-tratamento alcalino seguido de modificação química, levando a uma modificação na superfície do material e conseqüentemente aos resultados encontrados.

Tabela 13 - Valores de pH_{PCZ} dos três materiais estudados.

Adsorvente	pH_{PCZ}
FAT	2,91
FPACRIL	3,41
FPAA	3,53

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 20 - Curvas experimentais de titulação potenciométrica de massa: a) FAT, b) FPACRIL e c) FPAA.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.5. MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

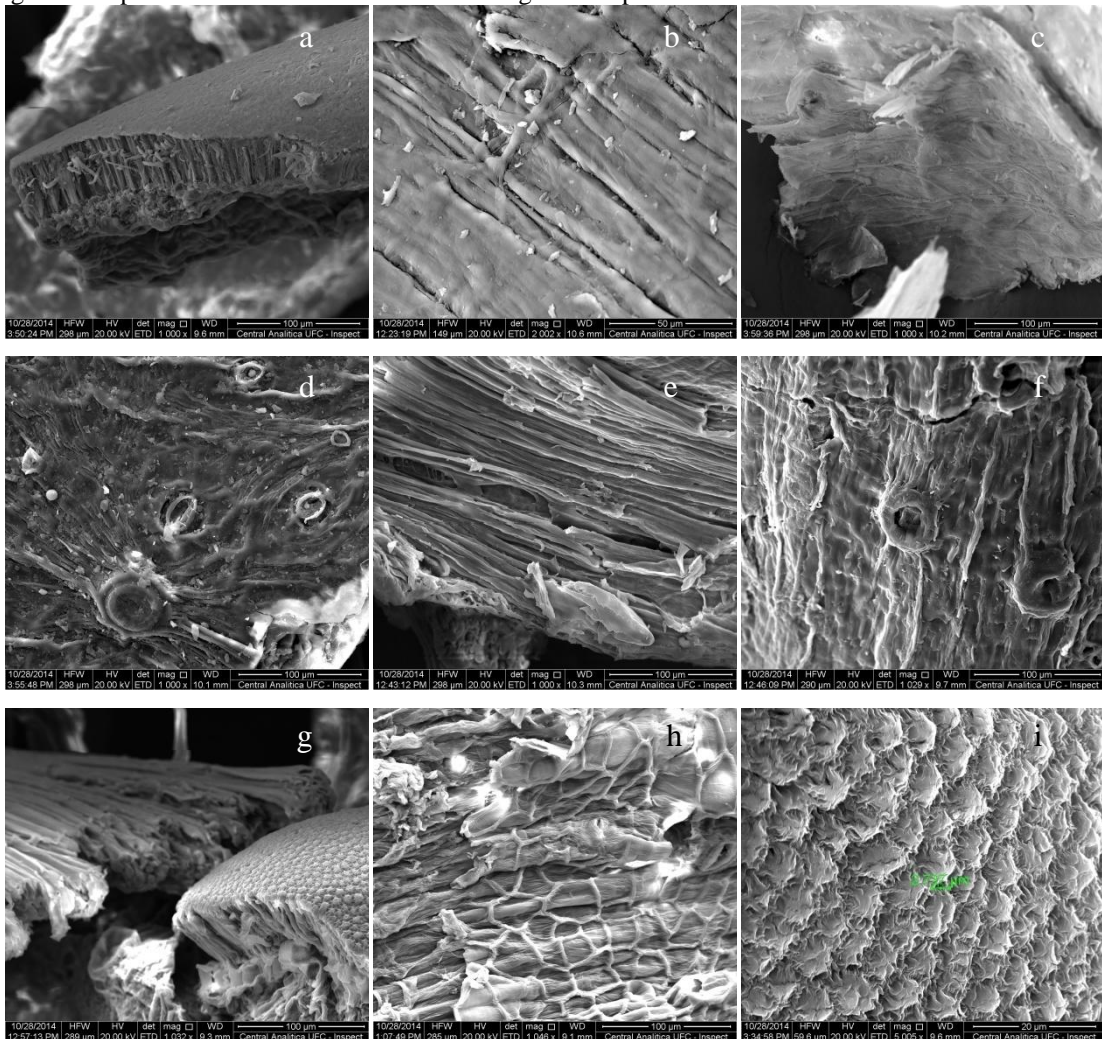
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de imagem que foi utilizada neste trabalho para verificação microestrutura e morfologia da superfície da vagem de feijão bruta e tratada. A Figura 21 apresenta as micrografias das amostras FB (a, b, c, d) FNaOH (e) FAT (f, g) FPAA (h) FPACRIL (i). As micrografias das Figuras 21 a, c, d, e, f, g, h representam aumento de 1000x. A micrografia da Figura 21b representa aumento de 2000x e a micrografia da Figura 21i representa aumento de 5000x.

As micrografias mostraram que mesmo depois de trituradas, alguns elementos estruturais de materiais vegetais, como por exemplo, os estômatos (células epidérmicas) e parênquimas (tecidos vegetais) continuam visíveis, como podem ser vistas nas micrografias das Figuras 21 (a, d e f), por exemplo. As Figuras 21 (a, g) e 21(b, e) mostraram que após o tratamento alcalino houve a remoção de uma camada lipídica presente na superfície de matérias vegetais. Esse material lipídico, chamado de cutina, pode aparecer tanto como incrustação entre as fibrilas de celulose, como depositada externamente à parede celular, formando uma cutícula. Acredita-se que a cutina é resultado da polimerização de certos ácidos graxos, e por isso apresenta essa natureza lipídica (EVERT, 2007).

O material bruto apresenta uma película acetinada de cor branca que fica localizada no interior da vagem seca do feijão que após o tratamento alcalino não foi observado nem visualmente, nem nas micrografias. A Figura 21 (c) mostra a parte do matéria que provavelmente se deve à essa estrutura.

As modificações como os ácidos não resultaram em modificações morfológicas e estruturais, indicando que o agente modificante se adere à superfície do adsorvente (Figuras 21 (f, g, h e i). A Figura 21 (i) mostra uma superfície que apresenta cavidades de diâmetro de cerca de $2,5 \mu\text{m}$ (10^{-6} m). Isso sugere que os agentes modificantes podem ficar impregnados nessas cavidades ou outras estruturas, já que os mesmos apresentam volume molecular na ordem de angstrom ($\text{Å} - 10^{-10} \text{ m}$).

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras bruta e modificadas: FB (a, b, c, d) FNaOH (e) FAT (f, g) FPAA (h) FPACRIL (i). As micrografias a, c, d, e, f, g, h representam aumento de 1000x. A micrografia b representa aumento de 2000x e a micrografia i representa aumento de 5000x.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.3. Planejamento de adsorção fração meia

O uso de um planejamento fracionário é aplicável quando estamos investigando o efeito de muitas variáveis. Assim é possível realizar uma triagem a fim de tentar separar os fatores realmente significativos, que merecem um estudo mais aprofundado, daqueles que não têm importância (BARROS NETO *et al*, 2010).

Os materiais modificados (FAT, FPAA e FPACRIL) de acordo com as melhores condições de modificação foram utilizados nas etapas de estudo do processo adsorptivo. Primeiramente, um planejamento experimental fracionário (fração meia 2^{5-1}) foi utilizado a fim de ser realizada a triagem das variáveis que podem interferir no processo de adsorção dos íons metálicos. Em seguida, um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi utilizado a fim de encontrar os pontos ótimos de adsorção dos íons metálicos em solução multielementar. Os materiais foram avaliados separadamente e os resultados são apresentados nos itens 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3.

5.3.1. Ácido Tânico

Na Tabela 14 é apresentada a matriz de planejamento (cujas variáveis codificadas são: pH (A); Massa (B); Temperatura (C); Agitação (D) e Concentração Inicial (E)) juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico assim como para a soma de todas as capacidades (q_{total}) para o material modificado com ácido tânico. Pode-se observar que as capacidades de adsorção variaram muito dependendo das condições experimentais, ou seja, dependendo das condições à que o adsorvente e adsorvato são submetidos. No experimento 4, por exemplo, observa-se altas capacidades de adsorção para os íons chumbo e cobre, enquanto íons cádmio, níquel e zinco não são removidos nas condições pH 5,5; massa 50 mg; temperatura 70 °C; agitação 150 rpm e concentração inicial dos íons metálicos 5 mM. Essa última variável pode ter interferido no resultado desse experimento, mostrando um efeito de competição acentuado entre os íons. Contudo, é muito difícil realizar essa avaliação a partir da matriz de planejamento com os resultados assim expostos. Por isso, é importante o uso da quimiometria para verificar quais variáveis interferiram realmente no processo a certo nível de significância através da Análise de Variância e do gráfico de Pareto.

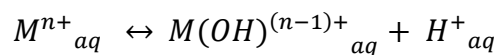
Tabela 14 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental fração meia usando a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).

Exp.	Fatores codificados					q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	D	E	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Total
1	-1	1	1	-1	1	15,46±1,82	7,96±2,03	2,11±0,87	4,95±2,76	9,47±4,92	39,97±6,32
2	1	-1	-1	1	1	85,53±0,68	49,06±1,62	3,36±1,93	30,59±27,44	0	168,56±27,57
3	1	-1	-1	-1	-1	8,07±0,09	9,14±0,19	6,88±0,15	6,27±0,13	6,65±0,28	37,03±0,41
4	1	-1	1	-1	1	79,53±2,33	46,32±4,59	NR	NR	NR	125,85±5,15
5	-1	-1	1	-1	-1	0,60±0,29	NR	0,05±0,07	NR	NR	0,65±0,30
6	1	1	-1	-1	1	32,71±0,32	28,62±0,52	3,40±1,72	9,79±0,72	2,31±1,15	76,85±2,28
7	1	1	1	-1	-1	1,34±0,00	1,41±0,01	1,62±0,00	1,07±0,22	1,23±0,03	6,69±0,22
8	-1	-1	-1	-1	1	60,04±7,54	14,67±6,61	5,45±2,77	14,27±8,89	12,24±,00	106,69±14,94
9	-1	-1	-1	1	-1	1,34±0,36	0,56±0,04	0,15±0,07	0,15±0,14	NR	2,20±0,39
10	-1	1	-1	1	1	14,87±1,03	4,15±1,63	0,88±0,39	0,79±1,12	2,48±1,39	23,19±2,66
11	-1	1	-1	-1	-1	0,94±0,00	0,14±0,08	0,01±0,01	0,01±0,02	NR	1,10±0,08
12	1	1	1	1	1	34,69±0,73	31,85±0,88	3,52±1,67	10,52±1,8	2,99±1,40	83,59±3,06
13	1	1	-1	1	-1	1,33±0,00	1,51±0,00	1,61±0,00	1,23±0,01	1,14±0,14	6,84±0,14
14	1	-1	1	1	-1	8,66±0,37	9,52±0,07	7,77±0,74	7,29±0,09	6,82±0,45	40,06±0,95
15	-1	1	1	1	-1	0,88±0,00	0,12±0,02	0,01±0,01	NR	NR	1,02±0,02
16	-1	-1	1	1	1	50,82±29,44	22,59±10,74	11,90±5,518	23,99±12,72	15,76±8,15	125,08±35,23

Fonte: Elaborada pela autora. (NR – Não removido)

A partir dos dados da Tabela 14 foi realizada a análise de variância (ANOVA - APÊNCICE D) com a finalidade de avaliar efeitos e coeficientes significativos. A partir da ANOVA, os coeficientes foram grafados (Figura 22), de forma que o efeito foi padronizado, onde por sua vez são mostradas as variáveis significativas com 95% de confiança (p-valor).

Pela Figura 22, pode-se observar que a variável pH (A) apresentou efeito positivo para todos os íons estudados, com exceção do zinco, cujo efeito foi negativo. O efeito dessa variável foi significativo apenas para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} assim como para q_{total} . O pH afeta tanto na solubilidade e estabilidade do íons em solução quanto na carga superficial do material adsorvente. Os íons se encontram em solução através do equilíbrio (BURGESS, 1978, SOUSA NETO *et al*, 2013):



Do lado esquerdo da equação vê-se o íon solvatado representado do M^{n+}_{aq} e do lado direito o complexo que o metal forma com a hidroxila e íons H^{+} resultante da dissociação da água. Assim, quanto mais ácido o meio, maior a concentração de íons H^{+} resultando no deslocamento da equação para a esquerda e, portanto, a estabilização do íon em solução. Assim, quanto mais ácido o meio, maior a estabilidade do íon solvatado e menor será a interação entre adsorvante e adsorvente. Por outro lado, o potencial de carga zero (pH_{PCZ}) do material modificado com ácido tânico (FAT) foi 2,91, como visto no item 5.2.4. Acima desse pH a superfície do material apresenta carga negativa, resultando em maiores atrações eletrostáticas entre a superfície do material e o íon metálico de carga positiva, aumentando portanto a capacidade de adsorção. Abaixo desse pH, a superfície do material possui carga positiva, resultando em repulsão eletrostática entre os íons e o adsorvente, resultando em menores capacidades de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SOUSA NETO *et al.*, 2014).

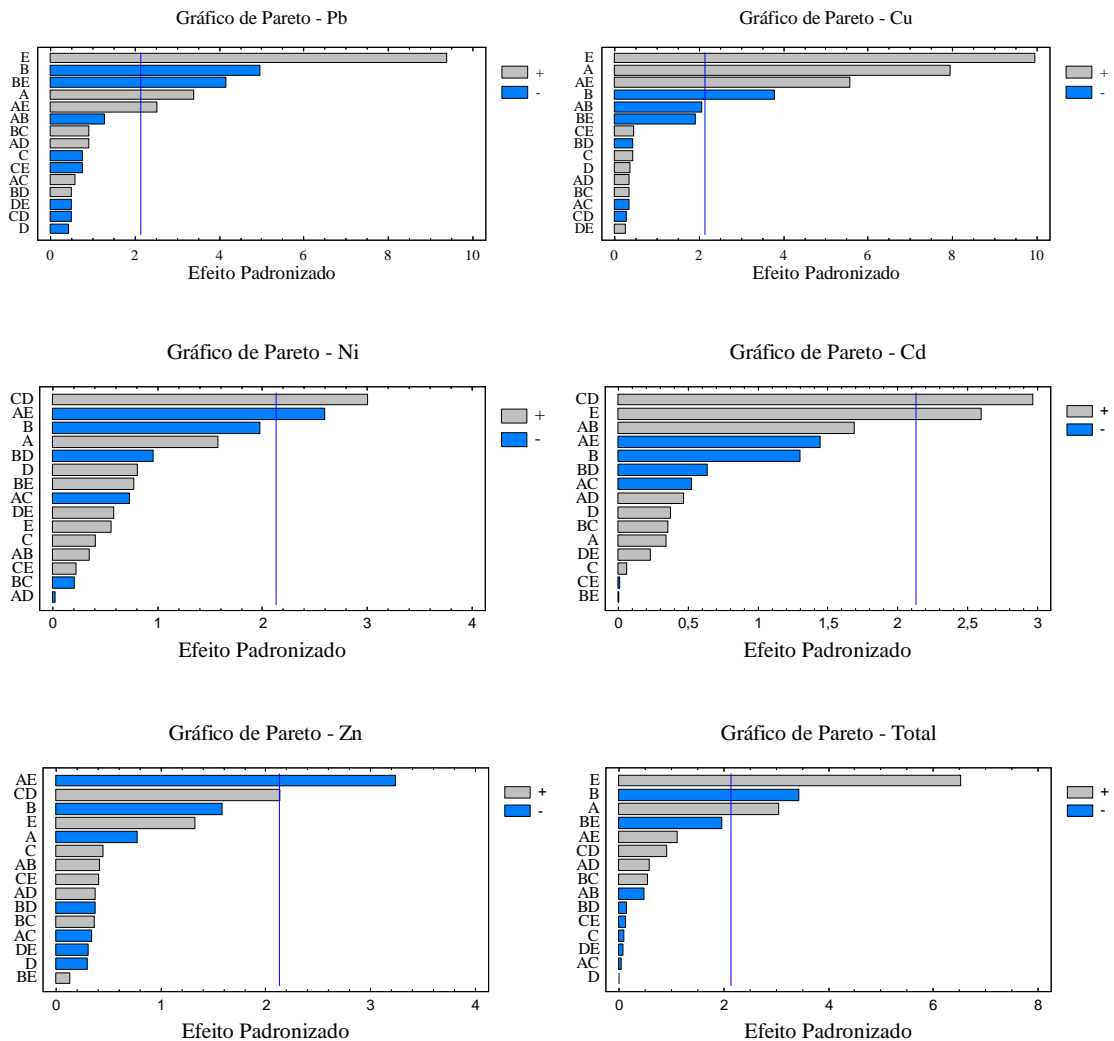
A variável massa (B) apresentou efeito negativo para todos os íons e para q_{total} , sendo significativo para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Isso significa que o aumento da massa de 50 para 350 mg (correspondendo a dosagens de 2 a 14 g/L) resultou em uma redução na capacidade de adsorção. É possível que o aumento da massa tenha resultado em um contato menos eficiente entre adsorvente e adsorvato, minimizando o acesso aos sítios. Sousa *et al.* (2007) estudando a remoção de íons metálicos usando a casca de coco verde tratada encontrou uma dosagem ótima de adsorvente em 30 g L^{-1} para Pb^{2+} e Cu^{2+} e 40 g L^{-1} para Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , variando as dosagens de 10 a 50 g L^{-1} .

As variáveis temperatura (C) e agitação (D) não apresentaram efeitos significativos para nenhum dos íons metálicos estudados. Entretanto a interação entre as duas variáveis (CD) foi significativa e positiva para os íons cádmio e níquel. Ou seja, o aumento das duas variáveis do nível inferior para o nível superior resultou em aumento da capacidade de adsorção do íon cádmio pelo material. Contudo, o aumento da temperatura e da agitação implica em um aumento de gasto energético e isso não seria interessante em uma aplicação em efluente real. Muhamad *et al.* (2010), estudando a remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} na palha de trigo, observaram um aumento na capacidade de adsorção do material utilizado quando a temperatura aumentou de 20 para 40 °C. Os autores sugeriram que esse efeito pode ser decorrente da abertura das fibras de celulose resultantes do uso de soluções aquecidas.

Ainda na Figura 22 pode-se observar que a variável Concentração Inicial (E) apresentou efeito positivo para todos os íons metálicos assim como para a soma das capacidades de adsorção q_{total} , sendo que apenas para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} o efeito foi significativo. O aumento na concentração inicial dos íons produz um aumento no gradiente, fazendo com que os íons migrem da solução (mais concentrada) para a superfície do material adsorvente (menos concentrada), favorecendo, portanto o processo de adsorção. Em soluções diluídas os íons estão solvatados, exibindo duas camadas de solvatação. Na primeira camada de solvatação há uma forte interação ou ligação direta entre metal e solvente (BURGESS, 1978). Assim, a barreira de solvatação pode ter impedido ou reduzido a migração dos íons aos sítios adsorventes. Na segunda camada de solvatação a posição das moléculas de solvente é influenciada pela atração dos elétrons por parte do íon metálico. O volume dessa segunda camada depende da natureza do cátion sendo larga para íons pequenos de alta carga e pequena ou negligenciável para cátions grandes de pouca carga (BURGESS, 1978). Isso implica que quanto maior o íon, menor o efeito da solvatação sobre o mesmo e mais facilmente esse íon vence a barreira de solvente existente até a superfície do adsorvente. Pode-se observar que para o íon chumbo, o maior dos íons, o efeito da concentração foi mais pronunciado. Isso pode ter sido em decorrência da menor camada de solvatação ao redor desse íon.

Há ainda a existência do filme líquido ao redor da partícula que precisa ser superada pelo íon em solução (COONEY, 1999). Esse filme líquido pode ter sua espessura reduzida por meio de agitação do meio. Como foi observado, a agitação não apresentou efeito nos níveis estudados. Assim, o aumento da concentração inicial resultou no aumento da migração dos íons através do filme, resultando em capacidades de adsorção mais altas.

Figura 22 - Gráficos de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em sistema multielementar na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).

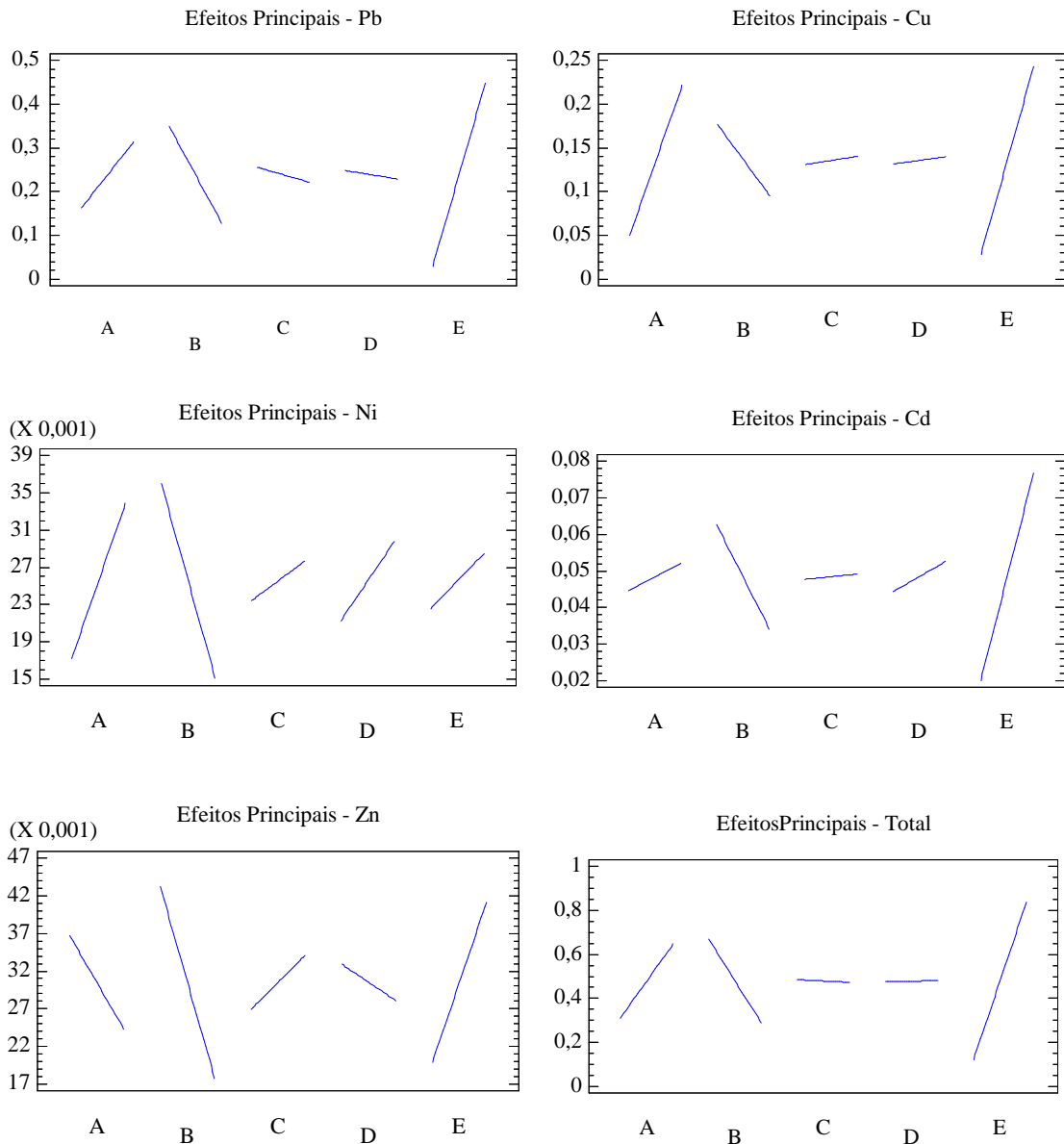


Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 23 apresenta os gráficos dos efeitos principais no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico. Analisando os dados da Figura 23 é possível observar como cada variável afeta a resposta em relação aos íons. O aumento do pH (A) resultou em aumento na capacidade de adsorção dos íons, com exceção do zinco. Esse efeito negativo para os íons zinco pode ter sido em decorrência do efeito competição entre os íons em solução. O aumento da massa (B) causou uma redução na remoção dos íons em solução. Ainda na Figura 23 é possível observar porque as variáveis temperatura (C) e agitação (D) não foram significativas para nenhum dos íons metálicos. Verifica-se que para essas duas variáveis ocorrem apenas pequenos incrementos ou decréscimos nas capacidades de adsorção para todos os íons. Isso também se reflete em q_{total} .

Observa-se também um grande incremento nas capacidades de adsorção dos íons metálicos quando a concentração inicial (E) dos íons metálicos aumenta de 0,2 a 5 mM.

Figura 23 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).



Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.2. Ácido Poliacrílico

Na Tabela 15 é apresentada a matriz de planejamento (cujas variáveis codificadas são: pH (A); Massa (B); Temperatura (C); Agitação (D) e Concentração Inicial (E)) juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico assim como para a soma

de todas as capacidades (q_{total}) para o material modificado com ácido poliacrílico. Similarmente ao que foi observado no estudo de adsorção usando planejamento fração meia para o material modificado com ácido tânico, verifica-se uma grande variação nas respostas do planejamento fração meia para o material modificado com ácido poliacrílico. Observa-se que os experimentos 2, 4, 8 e 16 apresentaram capacidades de adsorção maiores que $100 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ para q_{total} . Contudo, apenas no experimento 8 foi observada remoção de íons zinco. Os experimentos 5, 11 e 15 apresentaram as menores capacidades de adsorção, considerando-se q_{total} . Contudo como mencionado anteriormente, o uso da ferramenta estatística é importante na verificação dos efeitos isolados e combinados, assim como na significância de cada um.

Tabela 15 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental fração meia usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).

Exp.	Fatores codificados					q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	D	E	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Total
1	-1	1	1	-1	1	14,39±0,65	3,12±0,35	0,42±0,20	2,55±1,48	2,89±1,27	23,39±2,09
2	1	-1	-1	1	1	74,54±17,71	36,14±18,09	17,88±8,32	26,63±15,04	NR	155,22±30,60
3	1	-1	-1	-1	-1	8,53±0,09	8,62±0,05	4,10±0,00	4,56±0,22	4,48±0,26	30,31±0,36
4	1	-1	1	-1	1	74,57±5,34	35,95±11,25	4,45±2,05	14,60±1,75	NR	129,58±12,74
5	-1	-1	1	-1	-1	0,95±0,16	0,35±0,18	NR	NR	NR	1,31±0,24
6	1	1	-1	-1	1	24,63±0,79	15,72±1,44	2,16±1,47	5,27±1,63	0,13±0,05	47,92±2,74
7	1	1	1	-1	-1	1,34±0,00	1,49±0,02	1,62±0,00	1,24±0,01	1,10±0,23	6,82±0,23
8	-1	-1	-1	-1	1	55,60±2,66	10,47±5,42	2,33±1,18	24,98±11,02	6,82±3,28	100,22±13,04
9	-1	-1	-1	1	-1	1,42±0,76	0,40±0,00	0,06±0,08	1,35±0,65	0,37±0,17	3,62±1,02
10	-1	1	-1	1	1	15,04±1,45	4,65±2,12	1,62±0,87	3,96±2,78	3,03±1,45	28,31±4,15
11	-1	1	-1	-1	-1	0,94±0,01	0,18±0,00	NR	0,01±0,00	NR	1,13±0,00
12	1	1	1	1	1	25,04±0,42	17,27±0,75	1,91±1,29	6,07±0,86	NR	50,31±1,77
13	1	1	-1	1	-1	1,28±0,04	1,52±0,01	1,61±0,08	1,23±0,01	1,25±0,00	6,90±0,04
14	1	-1	1	1	-1	8,75±0,15	8,81±0,24	4,26±0,15	4,84±0,03	4,45±0,22	31,13±0,39
15	-1	1	1	1	-1	0,84±0,00	0,09±0,00	NR	0,01±0,00	NR	0,95±0,01
16	-1	-1	1	1	1	60,70±14,61	37,86±18,19	11,21±5,25	22,63±10,80	NR	132,42±26,24

Fonte: Elaborada pela autora. (NR – Não removido)

A partir dos dados da Tabela 15 foi realizada a análise de variância (ANOVA - APÊNCICE E) com a finalidade de avaliar efeitos e coeficientes significativos. A partir da ANOVA, os coeficientes foram grafados (Figura 24), de forma que o efeito foi padronizado, onde por sua vez são mostradas as variáveis significativas com 95% de confiança (p-valor).

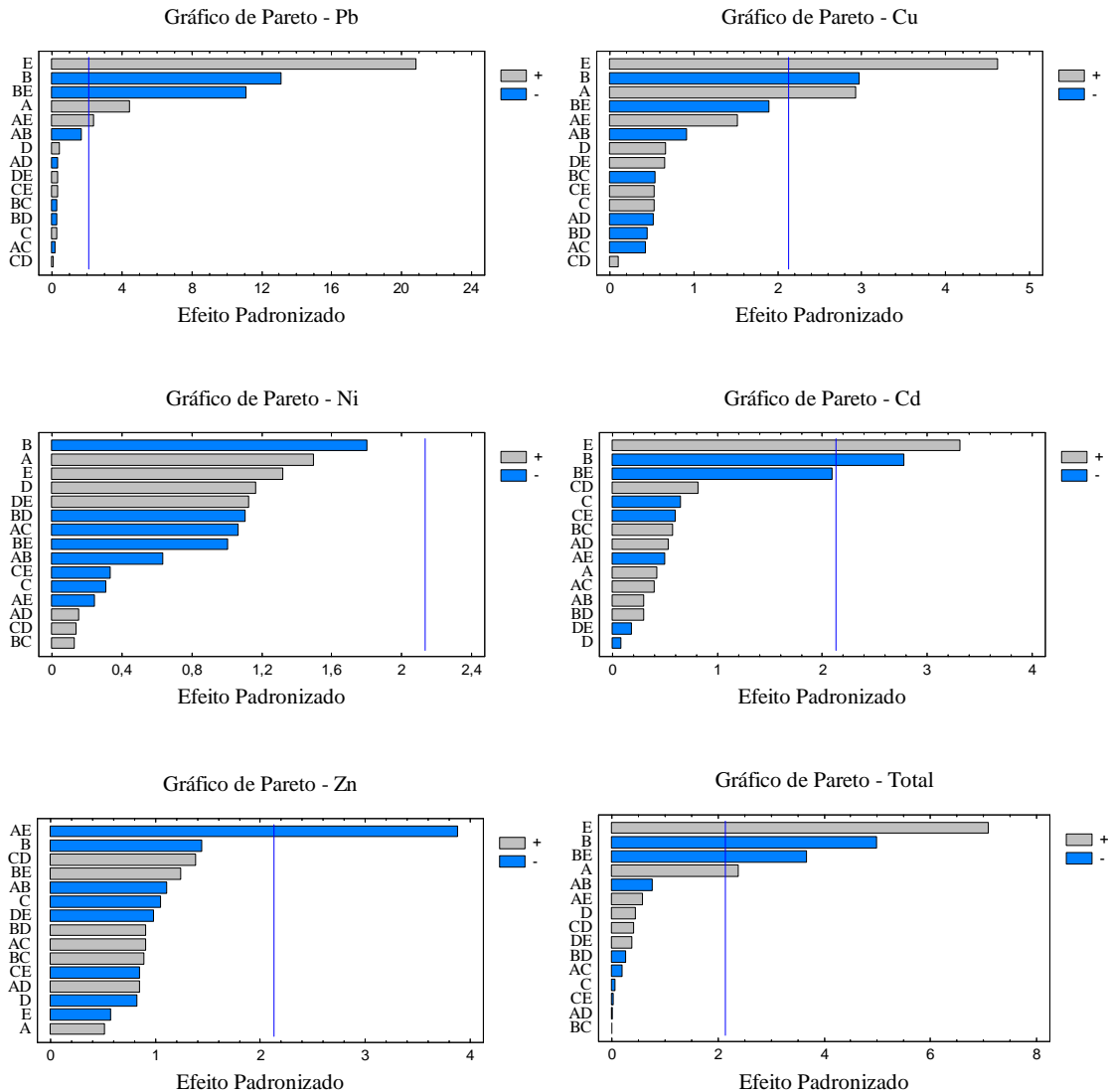
A variável pH (A) apresentou-se significativa apenas para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , sendo que esse efeito foi positivo para todos os íons metálicos, ou seja, o aumento do pH resultou em aumento na capacidade de adsorção do material adsorvente FPACRIL. Observando a matriz de planejamento na Tabela 15, pode-se observar que as maiores capacidades de adsorção, em especial para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , são observadas nos experimentos cujo pH era 5,5 (nível +1). Observa-se que para o íon Zn^{2+} , em quase todos os experimentos cujo pH se encontrava no nível -1, ou seja, pH 1,5, o material não apresentou remoção desse íon. Isso refletiu num efeito positivo no pH para este íon. Porém, esse efeito não foi significativo devido às pequenas diferenças nas capacidades de adsorção. As razões pelas quais o pH apresentou efeito positivo já foram abordadas na discussão do planejamento fração meia para o material modificado com ácido tânico.

A variável massa (B) apresentou efeito negativo e significativo para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} e para q_{total} . Um efeito de interação negativo e significativo com a variável concentração inicial (E) foi observado para o íon Pb^{2+} . Isso significou que o aumento da massa para 350 mg e da concentração inicial dos íon metálicos para 5 mM resultou em redução na capacidade de adsorção do material. As variáveis temperatura (C) e Agitação (D) não apresentaram efeito significativo para nenhum dos íons estudados. Efeitos de interação dessas (C e D) com outras variáveis também não foram significativos.

A variável concentração inicial (E) foi significativa e positiva para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} e para q_{total} . Para o íon Ni^{2+} , apesar de essa variável ter apresentado efeito positivo, o mesmo não foi significativo. Para o íon Zn^{2+} um efeito de interação negativo entre a variável pH (A) e concentração inicial (E) foi observado. Esse efeito pode ter sido decorrente da competição entre os íons pelos sítios ativos. Como em pH mais ácido, os íons são removidos em menor extensão, haviam sítios mais disponíveis para a adsorção do mesmo.

Nenhuma variável apresentou efeito principal ou de interação significativos em relação ao íon Ni^{2+} . Isso pode significar que o material apresenta capacidade limitada na remoção desse íon ou uma condição experimental intermediária possibilite uma melhor capacidade de adsorção relacionada a esse íon.

Figura 24 - Gráficos de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em sistema multielementar na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).

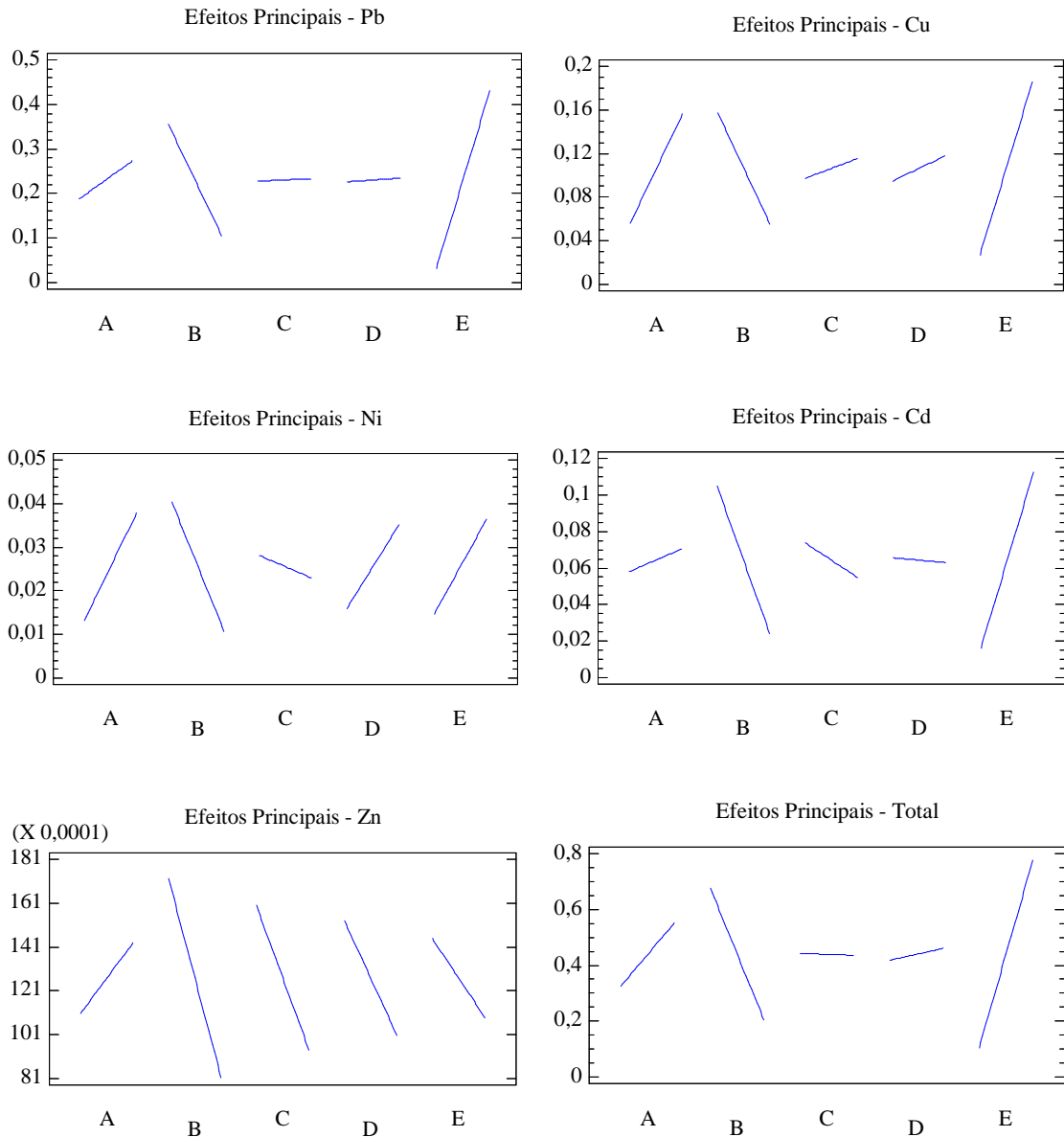


Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 25 podem ser vistos os gráficos dos efeitos principais no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico. Observa-se, a partir da Figura 25, que o aumento do pH (A) melhorou a capacidade de adsorção de todos os íons. Por outro lado, a variável massa (B) apresentou efeito negativo, reduzindo a capacidade de adsorção dos íons metálicos. Em geral, as variáveis temperatura (C) e agitação (D) praticamente não inferiram aumento ou redução na capacidade de adsorção do material adsorvente. Ou seja, no intervalo estudado de 30 a 70 °C de temperatura e 150 a 250 rpm usados no planejamento a capacidade de adsorção do material permanece praticamente a mesma, corroborando os dados apresentados na Figura 25. O

aumento da concentração inicial (E) de 0,2 para 5 mM resultou em aumento da capacidade de adsorção dos íons metálicos, com exceção do íon Zn^{2+} , como discutido anteriormente.

Figura 25 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).



Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.3. Ácido poliacrílico-co-acrilamida

Na Tabela 16 é apresentada a matriz de planejamento (cujas variáveis codificadas são: pH (A); Massa (B); Temperatura (C); Agitação (D) e Concentração Inicial (E)) juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico assim como para a soma

de todas as capacidades (q_{total}) para o material modificado com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Novamente, observa-se grande variação nas respostas do planejamento fração meia para o material modificado com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Observa-se que os experimentos 2, 4, 8 e 16 apresentaram capacidades de adsorção maiores que $100 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ para q_{total} , tendo o experimento 8 apresentado a maior capacidade de adsorção para q_{total} . Nos experimentos 8 e 16 observou-se remoção de íons Zn^{2+} . As maiores capacidades de adsorção para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} foram obtidas no experimento 2. Já para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , as maiores capacidades de adsorção foram obtidas no experimento 8.

Tabela 16 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental fração meia usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAAA).

Exp.	Fatores codificados					q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	D	E	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Total
1	-1	1	1	-1	1	14,48±0,89	7,79±3,96	0,52±0,31	2,42±1,30	3,88±1,95	29,11±4,70
2	1	-1	-1	1	1	68,24±8,29	28,27±2,94	4,81±2,56	10,39±6,21	NR	111,72±11,07
3	1	-1	-1	-1	-1	8,80±0,11	8,55±0,00	3,42±0,03	3,34±0,43	3,18±0,46	27,32±0,64
4	1	-1	1	-1	1	66,95±7,72	26,49±10,59	3,00±1,42	8,58±3,64	NR	105,03±13,68
5	-1	-1	1	-1	-1	1,01±0,29	0,33±0,24	0,06±0,03	0,48±0,24	NR	1,88±0,45
6	1	1	-1	-1	1	28,40±5,51	21,79±8,49	2,87±0,37	5,95±0,74	0,13±0,06	59,15±10,15
7	1	1	1	-1	-1	1,34±0,00	1,50±0,00	1,62±0,00	1,24±0,00	1,26±0,00	6,98±0,01
8	-1	-1	-1	-1	1	58,76±13,23	19,37±9,01	9,33±4,71	35,15±13,13	21,27±8,86	143,89±23,01
9	-1	-1	-1	1	-1	1,81±1,04	0,58±0,13	0,08±0,05	3,14±1,62	1,53±2,16	7,15±2,90
10	-1	1	-1	1	1	15,06±1,48	4,15±1,77	1,21±0,58	3,70±1,70	3,77±1,80	27,91±3,44
11	-1	1	-1	-1	-1	0,99±0,02	0,17±0,01	0,02±0,01	NR	NR	1,19±0,03
12	1	1	1	1	1	25,30±0,74	18,09±0,96	2,14±1,30	6,29±0,87	0,19±0,13	52,02±1,99
13	1	1	-1	1	-1	1,32±0,00	1,52±0,00	1,62±0,00	1,23±0,00	1,24±0,01	6,95±0,01
14	1	-1	1	1	-1	8,80±0,47	9,03±0,78	4,46±0,68	4,50±0,22	NR	31,48±1,50
15	-1	1	1	1	-1	0,90±0,04	0,09±0,02	NR	0,16±0,09	NR	1,16±0,10
16	-1	-1	1	1	1	53,5±16,26	16,49±6,36	5,23±2,44	12,29±7,48	18,23±8,81	105,75±21,09

Fonte: Elaborada pela autora. (NR – Não removido)

A partir dos dados da Tabela 16 foi realizada a análise de variância (ANOVA - APÊNDICE F) com a finalidade de avaliar efeitos e coeficientes significativos. A partir da ANOVA, os coeficientes foram grafados (Figura 26), de forma que o efeito foi padronizado, onde por sua vez são mostradas as variáveis significativas com 95% de confiança (p-valor).

A variável pH (A) apresentou efeito positivo e significativo apenas para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . É importante destacar que apesar de não ter sido significativa, a variável pH apresentou efeito negativo para os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} . Nesse caso, o efeito competição entre as variáveis pode ter tido influência nessa resposta em relação ao pH.

A variável massa (B) apresentou efeito negativo para todos os íons estudados, entretanto o efeito foi significativo para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} e para q_{total} . Efeitos de interação negativa e significativa com a variável concentração inicial (E) foram observados para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} . Ou seja, o aumento da massa para 350 mg e da concentração inicial dos íons metálicos para 5 mM resultou em redução na capacidade de adsorção do material.

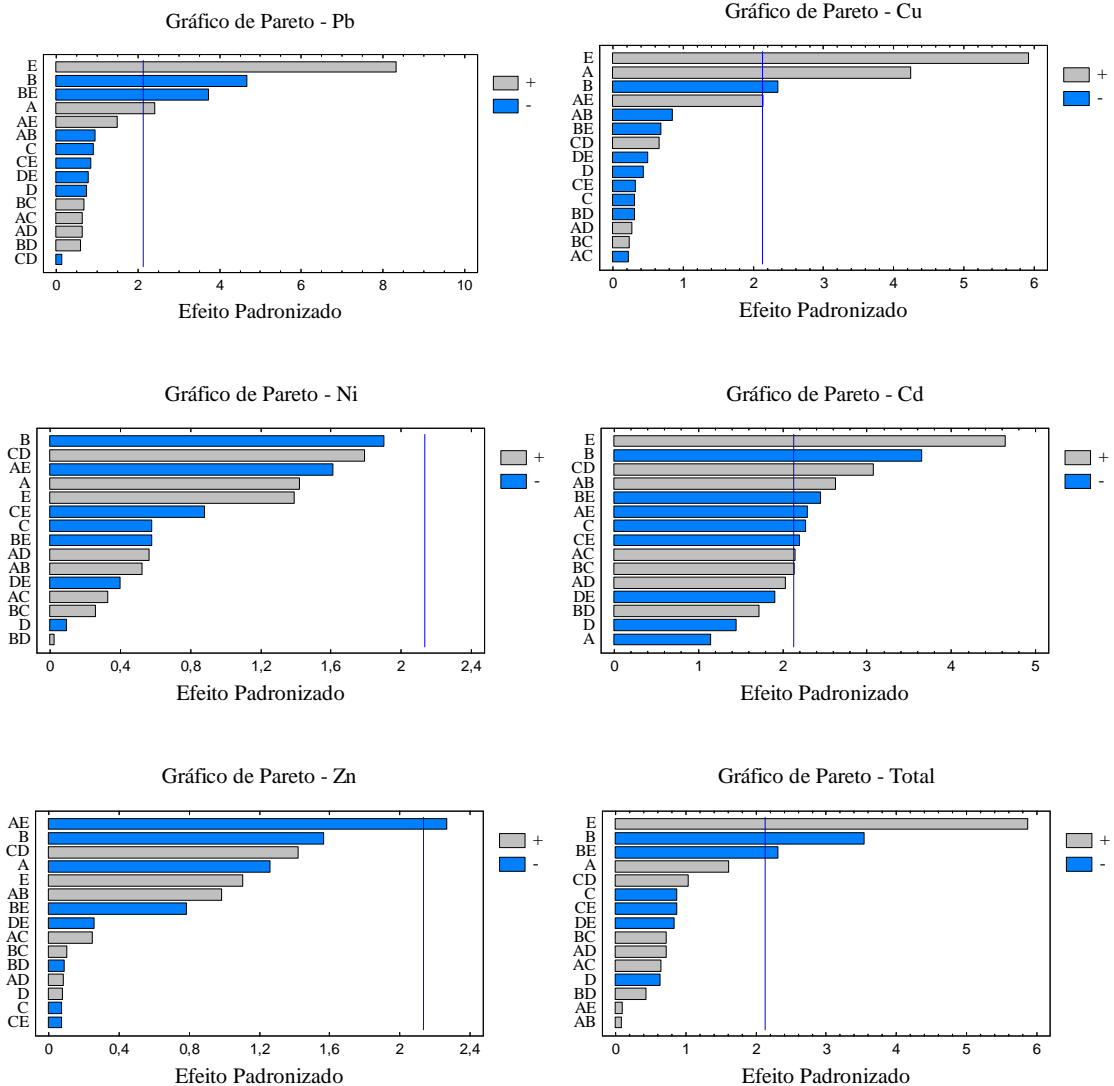
O aumento da temperatura (C) de 30 para 70 °C resultou em redução da capacidade de adsorção para o íon cádmio, tendo sido um efeito significativo. Para os demais íons a variável temperatura não apresentou efeito significativo. A variável agitação (D) não apresentou efeito significativo para nenhum dos íons estudados.

A variável concentração inicial (E) foi significativa e positiva para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} e para q_{total} .

Semelhante ao material modificado com ácido poliacrílico, nenhuma variável apresentou efeito principais ou de interação significativos em relação ao íon Ni^{2+} usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida como adsorvente.

Vários efeitos de interação mostraram-se significativos para o íon Cd^{2+} . Interações CD, AB, AC, BC mostraram-se significativos e positivos enquanto as interações BE, AE e CE mostraram-se significativos e negativos. Contudo, nesse caso, devem-se ponderar os efeitos principais. Caso efeito principal tenha apresentado efeito negativo e o de interação positivo, a variável principal apresenta predominância sobre o efeito de interação.

Figura 26 - Gráficos de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).



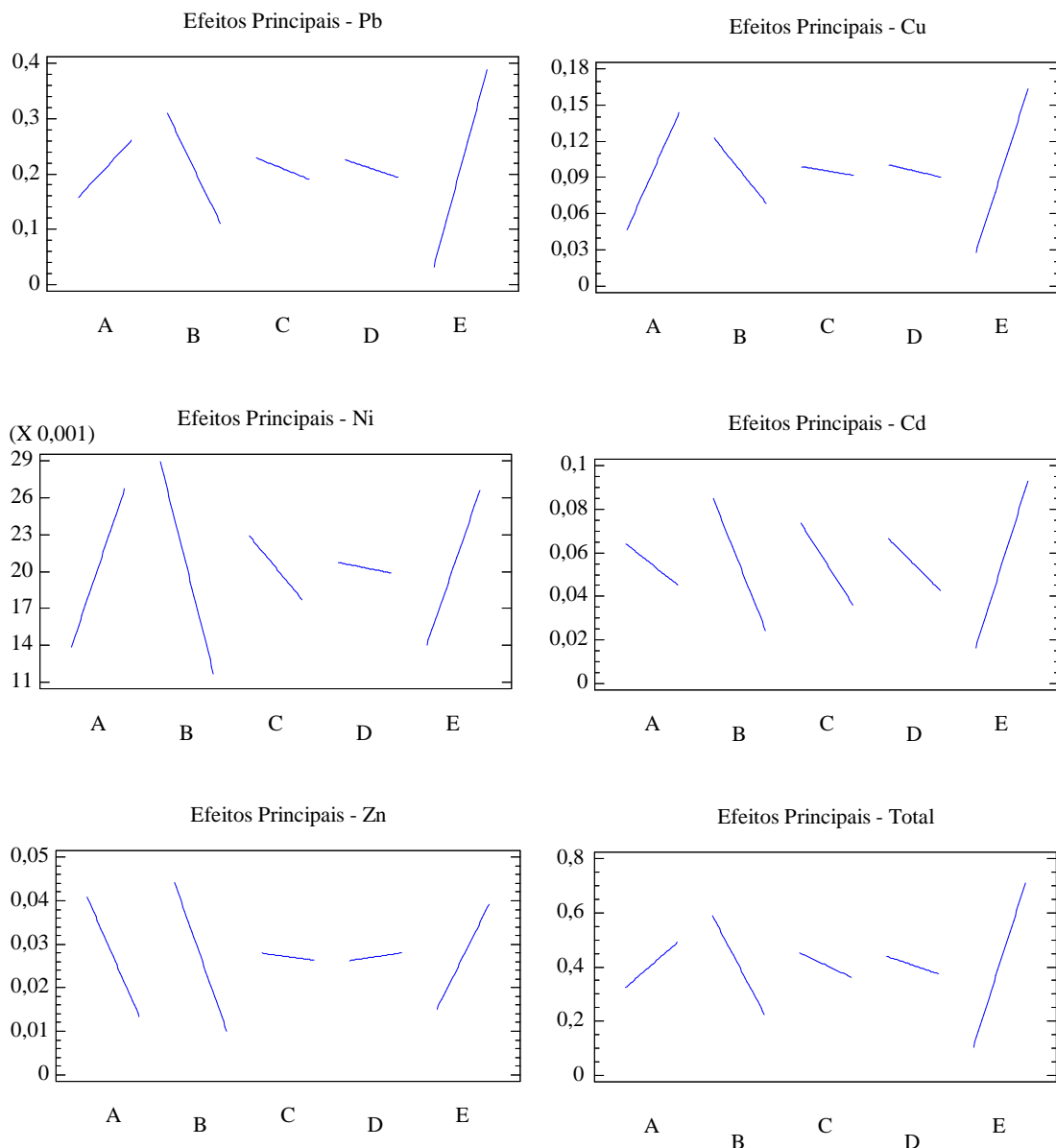
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 27 podem ser vistos os gráficos dos efeitos principais no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Pode-se observar que as variáveis pH (A), massa (B) e concentração inicial (E), em geral, apresentaram efeitos principais maiores que as variáveis temperatura (C) e agitação (D). O aumento da concentração inicial (E) resultou em aumento da capacidade de adsorção para todos os íons. O aumento da massa (B) resultou em redução da capacidade de adsorção para todos os íons.

Apesar de serem observadas retas bem inclinadas para o íon Ni^{2+} , foi visto anteriormente (Figura 27) que nenhuma variável foi significativa para este íon. Pode-se ver

que a maior diferença na capacidade de adsorção foi encontrada na variável massa, sendo que esta reduziu de aproximadamente 0,029 para 0,011 mmol g⁻¹. No tocante à avaliação da concentração inicial para este íon, percebe-se um aumento na capacidade de adsorção de 0,014 para 0,026 mmol g⁻¹. Contudo foi já discutido que essa diferença não foi estatisticamente diferente, ou seja, para o íon Ni²⁺ a variação dos fatores que interferem na adsorção dentro dos níveis estudados e na presença dos demais íons não resulta em aumento na capacidade de adsorção.

Figura 27 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis (pH :A; Massa: B; Temperatura: C; Agitação: D e Concentração Inicial: E) no processo de adsorção dos íons Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados obtidos no planejamento de adsorção fração meia, três variáveis foram selecionadas para o planejamento experimental completo: pH, massa de adsorvente e concentração inicial dos íons metálicos. As variáveis temperatura e agitação foram fixadas em 30 °C e 200 rpm, visto que as mesmas apresentaram apenas efeitos de interação para alguns metais no processo de adsorção dos íons metálicos em estudo pelos materiais modificados: FAT, FPACRIL e FPAA.

5.4. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

As variáveis pH, massa e concentração inicial foram selecionadas para serem utilizadas como fatores no planejamento DCCR, um vez que as mesmas apresentaram efeitos mais significativos no planejamento fracionário.

Nos experimentos subsequentes foram feitos 14 tratamentos onde foram realizadas um maior número de combinações entre os fatores e três repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos, realizados em duplicata.

5.4.1. Ácido Tânico

A Tabela 17 apresenta a matriz de planejamento (cujas variáveis codificadas são: pH (A); Massa (B) e Concentração Inicial (C)) juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico assim como para a soma de todas as capacidades (q_{total}) para o material modificado com ácido tânico. Nota-se que os experimentos 11 e 16 apresentaram as maiores capacidades de adsorção para q_{total} . Entretanto, no experimento 11, houve remoção apenas dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Já no experimento 16, a capacidade de adsorção total ficou bem próxima do valor encontrado no experimento 11, contudo, observa-se remoção de todos os íons metálicos presentes.

Tabela 17 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental DCCR usando a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).

Exp.	Fatores codificados			q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Total
1	0	0	0	32,74±2,33	19,73±0,96	NR	14,93±14,20	2,15±3,04	69,55±14,73
2	1	1	1	27,20±0,91	29,40±0,77	1,77±0,44	3,23±3,00	4,32±3,42	65,92±4,71
3	-1	-1	-1	10,21±0,21	0,00±0,00	NR	3,51±2,36	0,64±0,86	14,36±2,52
4	1	-1	1	25,74±4,06	27,75±4,16	NR	1,76±1,39	1,02±1,44	56,28±6,15
5	-1	-1	1	16,90±1,72	2,97±1,20	1,87±0,93	4,63±0,00	16,64±0,00	43,02±2,29
6	0	0	-α	2,65±0,01	3,63±0,04	2,45±0,03	3,08±0,00	3,15±0,00	14,95±0,04
7	1	-1	-1	19,42±1,01	14,08±0,66	NR	12,06±9,67	3,79±1,21	49,35±9,81
8	-1	1	-1	7,38±0,04	0,70±0,35	NR	1,27±1,29	0,35±0,10	9,70±1,34
9	0	0	0	32,30±0,08	19,79±1,41	NR	0,76±1,07	2,41±3,41	55,26±3,84
10	0	α	0	24,62±0,09	16,10±0,31	1,24±0,01	5,01±0,33	13,23±14,55	60,21±14,55
11	0	-α	0	52,68±1,49	38,11±0,20	NR	NR	NR	90,78±1,50
12	-α	0	0	7,07±0,80	3,35±0,42	8,64±0,23	0,00±0,00	0,57±0,81	19,63±1,23
13	0	0	α	31,32±0,72	17,09±0,35	NR	0,33±0,46	NR	48,74±0,92
14	-1	1	1	14,50±1,14	5,29±1,53	0,50±0,44	4,50±6,36	NR	24,74±6,65
15	1	1	-1	13,65±0,01	11,68±0,42	0,90±0,01	3,25±0,13	4,96±0,01	34,43±0,43
16	α	0	0	27,11±0,02	28,46±0,34	12,15±2,16	14,32±3,00	2,26±3,19	84,31±4,89
17	0	0	0	33,56±0,18	17,45±2,42	NR	8,96±3,03	2,52±3,57	62,49±5,27

Fonte: Elaborada pela autora. (NR – Não removido)

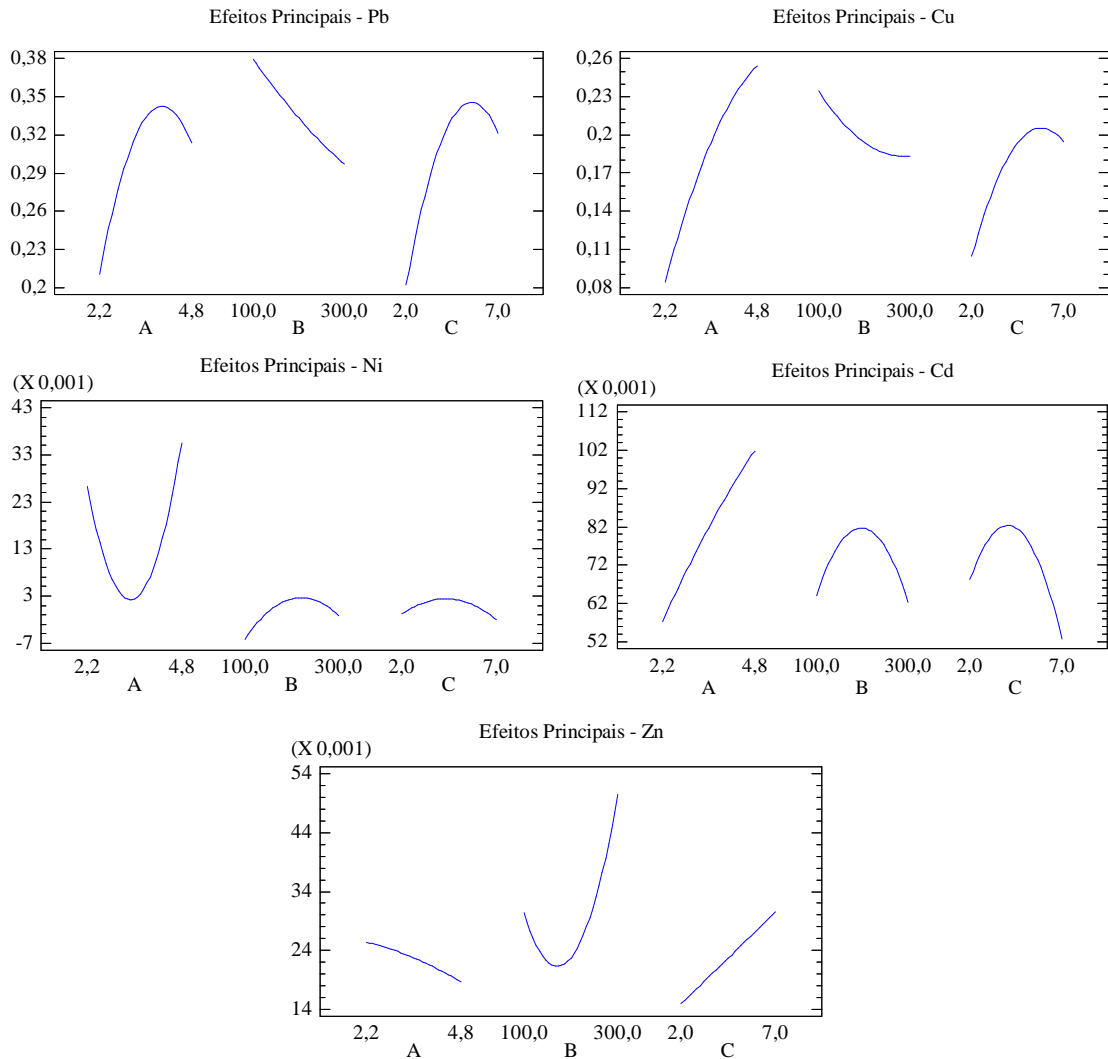
Na Figura 28 podem ser vistos os gráficos dos efeitos principais no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico utilizando um planejamento DCCR. Pode-se observar que para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} os efeitos das variáveis pH e concentração inicial, apresentaram uma tendência crescente na capacidade de adsorção, atingindo contudo um ponto de máximo. O efeito da variável massa resultou em decréscimo na capacidade de adsorção, como foi observado no planejamento fracionário, apresentando uma pequena tendência a alcançar um ponto de mínimo para o íon Cu^{2+} .

Para o íon Ni^{2+} , o planejamento fracionário mostrou um aumento na capacidade de adsorção resultante do efeito do pH. Contudo, pela Figura 28, vê-se que há um decréscimo seguido de um acréscimo na capacidade de adsorção quando o pH sobre de 2,2 para 4,8. Isso sugere que apenas os pHs extremos utilizados no planejamento em solução multielementar seriam interessantes na remoção dos íons níquel. As variáveis massa e concentração inicial apresentaram pequena curvatura com um ponto de máximo para esse íon, ou seja, esses dois fatores não apresentaram grande influência na remoção de níquel nas condições do planejamento. Essa redução no efeito dessas duas últimas variáveis citadas na remoção dos íons níquel podem ter sido consequência da fixação das variáveis temperatura e agitação após o planejamento fracionário.

Avaliando o gráfico dos efeitos para o íon Cd^{2+} , observou-se que o efeito do pH continuou mostrando uma tendência de aumento na capacidade de adsorção, como foi encontrado no planejamento fracionário. Os efeitos dos fatores massa e concentração inicial apresentaram ponto de máximo nas capacidades de adsorção na remoção do íon Cd^{2+} .

Em relação ao íon Zn^{2+} , observa-se redução na capacidade de adsorção resultante do efeito do pH e da massa, sendo que a capacidade de adsorção atinge um ponto de mínimo voltando a subir com o aumento da massa. Os efeitos de pH e concentração apresentaram-se lineares e o comportamento foi similar ao observado no planejamento fracionário.

Figura 28 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).



Fonte: Elaborada pela autora.

Os modelos matemáticos codificados obtidos a partir da análise de regressão são descritos pelas equações abaixo. Para cada modelo de regressão, os valores de R^2 , coeficiente de correlação que indica quanto da variabilidade nas capacidades de adsorção para cada metal são explicados pelos seus respectivos modelos e R^2 ajustado, que é adequado para comparar modelos com diferentes números de variáveis independentes, são mostrados.

Pode ser observado que as maiores correlações encontradas entre os valores observados e os previstos pelo modelo de regressão corresponderam aos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Isso significa que aproximadamente 83% e 85%, para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} respectivamente, das variações nas respostas são explicadas pelos respectivos modelos. Para o íon Ni^{2+} observa-se uma predição de 71 % do modelo em relação aos dados experimentais. Para os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} foram observadas as menores correlações, 38 e 42% respectivamente. Quando

consideramos o valor de R^2 ajustados, essas correlações são ainda menores, chegando a uma correlação de 15% para o íon Cd^{2+} . Contudo esses valores de R^2 ajustado estão relacionados aos termos da equação que apresentam significância em relação à regressão. Se nenhum termo da equação for significativo, teremos um R^2 ajustado de 0%.

Estes valores indicam que os modelos podem não ser úteis para fins preditivos. É importante destacar que esses valores de R^2 obtidos ratificam o efeito competição entre os íons metálicos pelos sítios do material adsorvente. Esse efeito competição pode ter levado a essa redução de correlação entre o modelo e os dados experimentais. Esse efeito foi encontrado por Gómez (2014) estudando a remoção dos íons Al, Co, Zn, Fe e Mn em efluentes da drenagem ácida mineral usando casca de camarão *in natura*. O citado autor encontrou valores de R^2 na ordem de 0,8 (Al, Co e Zn), 0,75 (Fe) e 0,69 (Mn) usando o mesmo tipo de planejamento experimental em sistema multielementar (Gómez, 2014).

$$q_{Pb} = -0,477575 + 0,32142*A - 0,000829602*B + 0,110694*C - 0,0420149*A^2 + 0,00000865385*A*B + 0,00238462*A*C + 5,27397 \times 10^{-7} *B^2 + 0,0000385*B*C - 0,0114174*C^2 \quad (R^2 = 0,834; R^2 \text{ ajustado} = 0,784)$$

$$q_{Cu} = -0,184712 + 0,134037*A - 0,000847816*B + 0,044179*C - 0,0146704*A^2 - 0,0000365385*A*B + 0,00919231*A*C + 0,00000148934*B^2 + 0,000028*B*C - 0,00710644*C^2 \quad (R^2 = 0,851; R^2 \text{ ajustado} = 0,796)$$

$$q_{Ni} = 0,173073 - 0,120126*A + 0,000141401*B + 0,00770979*C + 0,0169086*A^2 + 0,0000389423*A*B - 0,000557692*A*C - 6,07278 \times 10^{-7}*B^2 - 0,00000225*B*C - 0,000618089*C^2 \quad (R^2 = 0,711; R^2 \text{ ajustado} = 0,602)$$

$$q_{Cd} = -0,187259 + 0,0607433*A + 0,000622251*B + 0,0347888*C - 0,00124396*A^2 - 0,0000480769*A*B - 0,00561538*A*C - 0,00000185426*B^2 + 0,000062*B*C - 0,00340521*C^2 \quad (R^2 = 0,382; R^2 \text{ ajustado} = 0,151)$$

$$q_{Zn} = -0,00437515 + 0,0063346*A - 0,000963979*B + 0,044376*C - 0,000421333*A^2 + 0,00016875*A*B - 0,00882692*A*C + 0,00000176727*B^2 - 0,00005175*B*C - 7,90376 \times 10^{-7}*C^2 \quad (R^2 = 0,426; R^2 \text{ ajustado} = 0,211)$$

Onde: A – pH; B – massa e C – Concentração Inicial.

Os coeficientes lineares, quadráticos e suas interações além de serem usados na geração dos modelos acima, compõem a superfície de resposta que define, ou se aproxima das condições mais adequadas para maximizar o rendimento da remoção dos metais estudados. As sinergias e impactos dos efeitos avaliados na capacidade de adsorção dos íons metálicos são visualizados em uma representação gráfica com gradiente de cores (GOMÉZ, 2014).

A Figura 29 apresenta as superfícies de resposta da combinação dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT). É possível observar que as respostas variam bastante dependendo do metal e dos fatores combinados. Para o íon Pb^{2+} , observa-se que as maiores capacidades de adsorção encontradas (região alaranjada a vermelha do gráfico) situaram-se na região de menor massa, pH intermediário e altas concentrações iniciais do íon. De forma geral, as superfícies de resposta do íon Pb^{2+} assim como dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} apresentaram curvatura positiva.

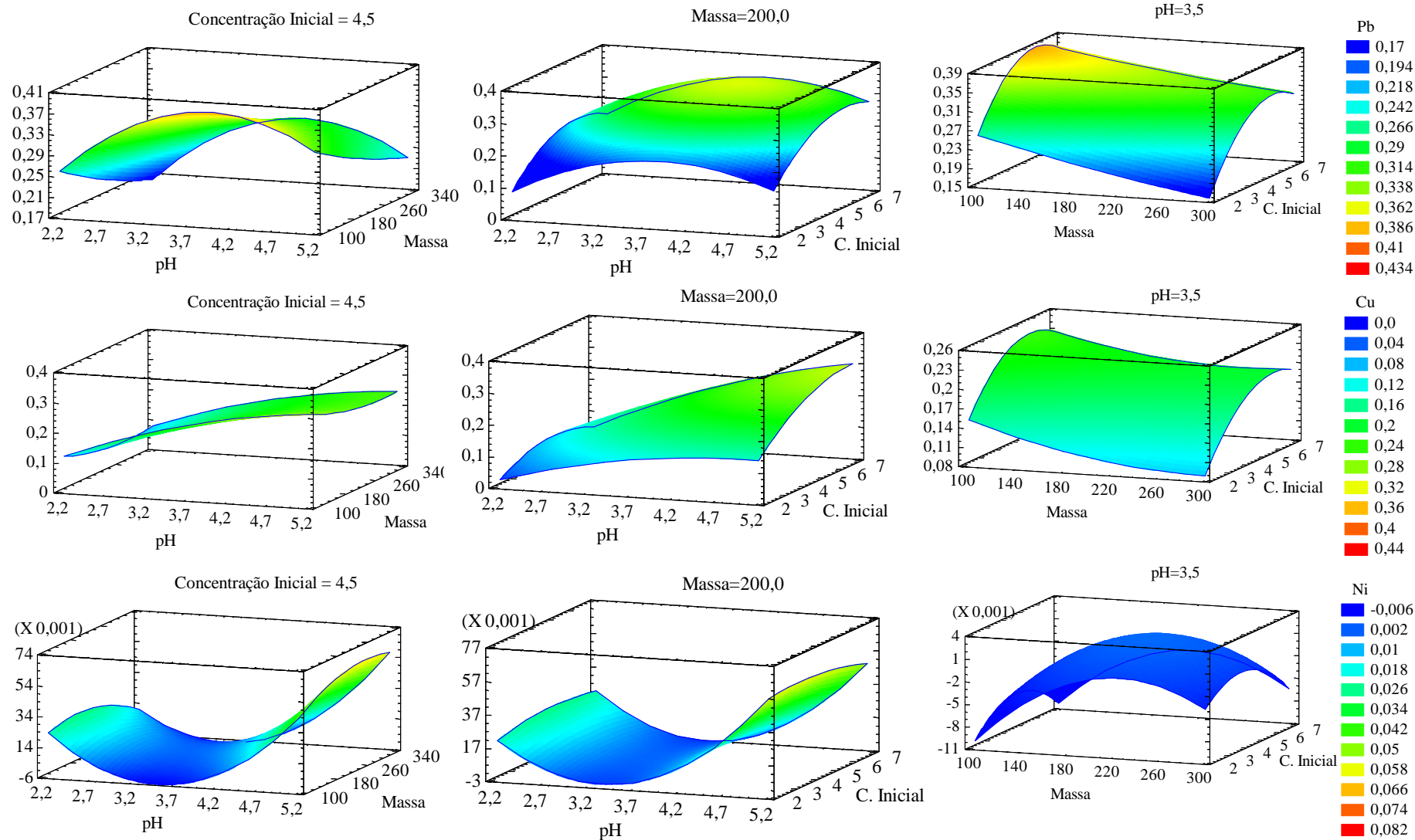
Para o íon Ni^{2+} as relações entre os fatores pH e massa e pH e concentração inicial apresentaram curvaturas negativas, e as maiores capacidades de adsorção encontradas em pHs mais básicos. No gráfico de superfície obtido da relação entre massa e concentração inicial, pode-se observar um valor máximo, contudo baixas capacidades de adsorção, resultado decorrente do pH fixo intermediário escolhido. Percebe-se pelos gráficos de superfície para o íon Ni^{2+} um efeito, em geral, crescente do pH, enquanto massa e concentração inicial apresentaram pouco efeito. Isso pode ser observado nos eixos relacionados a essas variáveis, cujos efeitos resultaram em praticamente nenhuma alteração na capacidade de adsorção. É importante destacar que por se tratar de uma simulação computacional estatística, os dados são submetidos a extrapolações e valores absurdos, como no presente caso, valores negativos, podem ser encontrados.

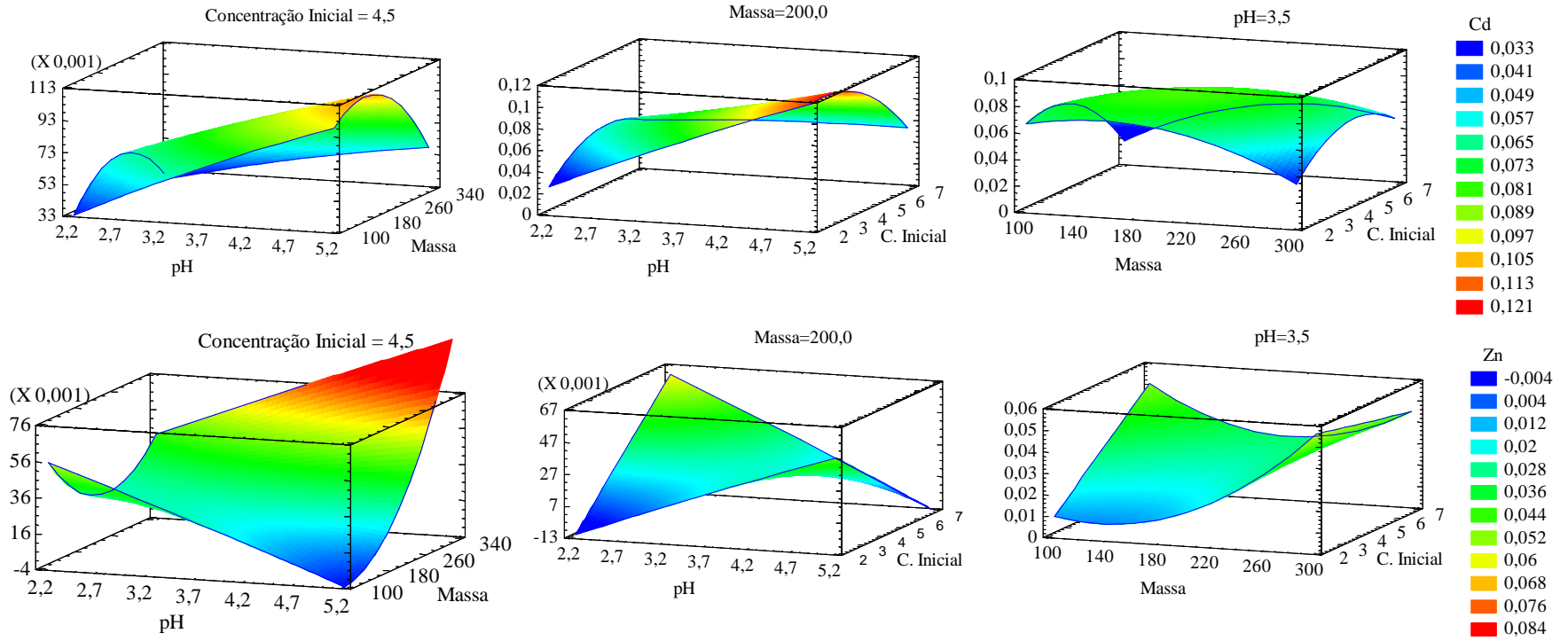
De forma similar, o íon Cd^{2+} apresentou melhores capacidades de adsorção em pHs mais básicos. Em contrapartida, observa-se que quanto maior a concentração inicial,

menor é a capacidade de adsorção do material adsorvente. Esse efeito pode ter sido consequência do efeito competição entre os íons metálicos, uma vez que os experimentos foram realizados em solução multielementar. Para a variável massa as melhores capacidades de adsorção foram encontradas em valores intermediários dessa variável, como podem ser vistas nas regiões alaranjadas das superfícies de resposta. No gráfico que mostra a relação entre massa e concentração inicial observa-se uma interdependência entre essas duas variáveis, visto que valores intermediários apresentam as melhores capacidades de adsorção, além de ser possível a visualização de uma superfície totalmente côncava com um ponto de máximo.

Para os íons zinco, vê-se que os três gráficos relacionando as três variáveis estudadas entre si apresentam perfis bem diferentes. As melhores capacidades de adsorção encontradas situam-se na região de maior massa e maior pH (região em vermelho). Vê-se que a inter-relação entre pH e concentração inicial é inversa, ou seja, quando aumenta-se o pH deve-se usar a menor concentração inicial para obter as melhores respostas e quando a concentração inicial é aumentada deve-se usar o menor pH para obter as melhores respostas. Outra observação importante é que a capacidade de adsorção é afetada pela concentração inicial em massas baixas de material adsorvente. Ao aumentarmos a massa, a capacidade de adsorção permanece praticamente constante, mesmo com o aumento no gradiente de concentração do íon Zn^{2+} .

Figura 29 - Gráficos de superfície de resposta dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT).





Fonte: Elaborada pela autora.

Um estudo de otimização da resposta ajuda a identificar as condições operacionais que resultarão em uma resposta máxima desejável (HASAN *et al.*, 2009). A partir dos dados obtidos, uma função de otimização de respostas múltiplas foi utilizada a fim de encontrar as condições ótimas para remoção máxima de todos os íons metálicos estudados. As condições pH: 3,5; massa de adsorvente: 200 mg e concentração inicial de íons metálicos: 4,5 mM foram encontradas a partir dos modelos como condições para se obter as maiores capacidades de adsorção dos íons estudados em conjunto. Contudo, devido os valores encontrados para os potenciais de carga zero ficarem muito próximos a esse valor de pH otimizado pelo modelo, optou-se por realizar os experimento em pH 4,0 a fim de garantir que a superfície do material apresentasse carga negativa. O pH também foi especificado na modelagem como 4,0.

A Tabela 18 apresenta os valores preditos e experimentais de capacidade de adsorção do material modificado com ácido tânico nas condições otimizadas. São apresentados também os valores de t calculados obtidos pelo teste t de Student para verificar estatisticamente se existe diferença entre os valores preditos e experimentais (H_0 : exp. = pred.). Pode-se observar que os valores experimentais foram maiores que os preditos pelo modelo. Os valores preditos que mais se aproximaram dos experimentais foram as capacidades para Pb^{2+} e Cd^{2+} . O valor mais distante entre o predito e o experimental encontrado foi em relação ao íon Ni^{2+} . Para os íon Cu^{2+} e Zn^{2+} , os valores experimentais foram aproximadamente o dobro dos valores preditos. A tendência na ordem de remoção dos íons foi a mesma para os valores preditos e experimentais: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$, mostrando que a modelagem, apesar de não ser preditiva, é útil. O teste t realizado mostrou que apenas para o íon Cu^{2+} o valor predito foi diferente do valor experimental (t calculado $>$ t crítico). Para os demais íons, os valores experimentais são estatisticamente iguais aos valores preditos, mostrando que, apesar dos baixos valores de correlação encontrados nos modelos matemáticos, os mesmos conseguiram prever os valores experimentais com certa proximidade, pelos menos na região ótima de adsorção.

Tabela 18 - Valores de capacidade de adsorção preditos pela função otimização e experimentais para FAT.

Íon	q (mmol g ⁻¹)		t calculado
	Predito	Experimental	
Pb ²⁺	0,342	0,400	7,09
Cu ²⁺	0,223	0,391	858,82
Ni ²⁺	0,008	0,065	6,64
Cd ²⁺	0,089	0,073	-0,45
Zn ²⁺	0,021	0,070	3,74

t crítico = 12,7 (1 grau de liberdade; $\alpha = 0,05$).

Fonte: Elaborada pela autora.

5.4.2. Ácido Poliacrílico

A Tabela 19 apresenta a matriz de planejamento (cujas variáveis codificadas são: pH (A); Massa (B) e Concentração Inicial (C)) juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico assim como para a soma de todas as capacidades (q_{total}) para o material modificado com ácido poliacrílico. Os experimentos 5 e 11 apresentaram as maiores capacidades de adsorção para q_{total} . Contudo, observa-se remoção de todos os íons metálicos no experimento 5, sendo a maior capacidade de remoção relativa ao íon Cd²⁺ enquanto no experimento 11 apenas os íons Pb²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ foram removidos, tendo o íon Pb²⁺ apresentado a maior capacidade de adsorção. Pode também ser observado que a capacidade de adsorção para cada íon é favorecida de acordo com as condições experimentais.

Tabela 19 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental DCCR usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).

Exp.	Fatores codificados			q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Total
1	0	0	0	29,17±1,22	14,34±1,90	0	0,30±0,42	2,45±2,19	46,2±3,17
2	1	1	1	14,80±1,08	8,35±1,47	0,56±0,79	2,85±0,41	3,01±0,02	29,56±2,03
3	-1	-1	-1	10,43±0,48	NR	NR	0,30±0,42	0,51±0,72	11,24±0,96
4	1	-1	1	12,66±0,60	3,87±1,69	NR	NR	NR	16,53±1,79
5	-1	-1	1	21,93±0,04	7,23±0,05	3,73±0,04	47,32±0,45	22,45±0,64	102,66±0,78
6	0	0	-α	2,65±0,00	3,66±0,00	2,65±0,02	3,17±0,01	3,13±0,01	15,27±0,02
7	1	-1	-1	12,81±0,71	3,66±1,82	0,25±0,35	1,96±0,76	3,37±1,30	22,05±2,49
8	-1	1	-1	8,30±0,17	0,94±0,40	NR	0,17±0,30	0,32±0,46	9,73±0,69
9	0	0	0	29,36±1,85	12,92±0,27	NR	2,10±2,96	6,00±8,49	50,39±9,18
10	0	α	0	23,52±0,38	13,46±0,53	NR	3,26±0,28	10,37±11,72	50,98±11,74
11	0	-α	0	62,86±21,20	16,57±1,30	NR	NR	16,05±0,07	95,48±21,24
12	-α	0	0	8,20±0,53	0,48±0,08	2,20±3,11	0,60±0,85	NR	11,48±3,27
13	0	0	α	25,10±0,36	7,77±4,75	NR	NR	NR	32,87±4,76
14	-1	1	1	15,52±1,17	4,78±0,58	0,46±0,65	4,89±5,81	0,50±0,71	26,14±6,03
15	1	1	-1	11,30±0,01	4,58±0,50	0,39±0,06	2,35±0,04	4,03±0,06	22,65±0,50
16	α	0	0	12,56±0,65	5,33±0,16	3,84±0,85	12,84±1,86	NR	34,57±2,15
17	0	0	0	28,25±0,11	13,38±0,08	7,59±10,74	11,89±5,98	NR	61,11±12,29

Fonte: Elaborada pela autora. (NR – Não removido)

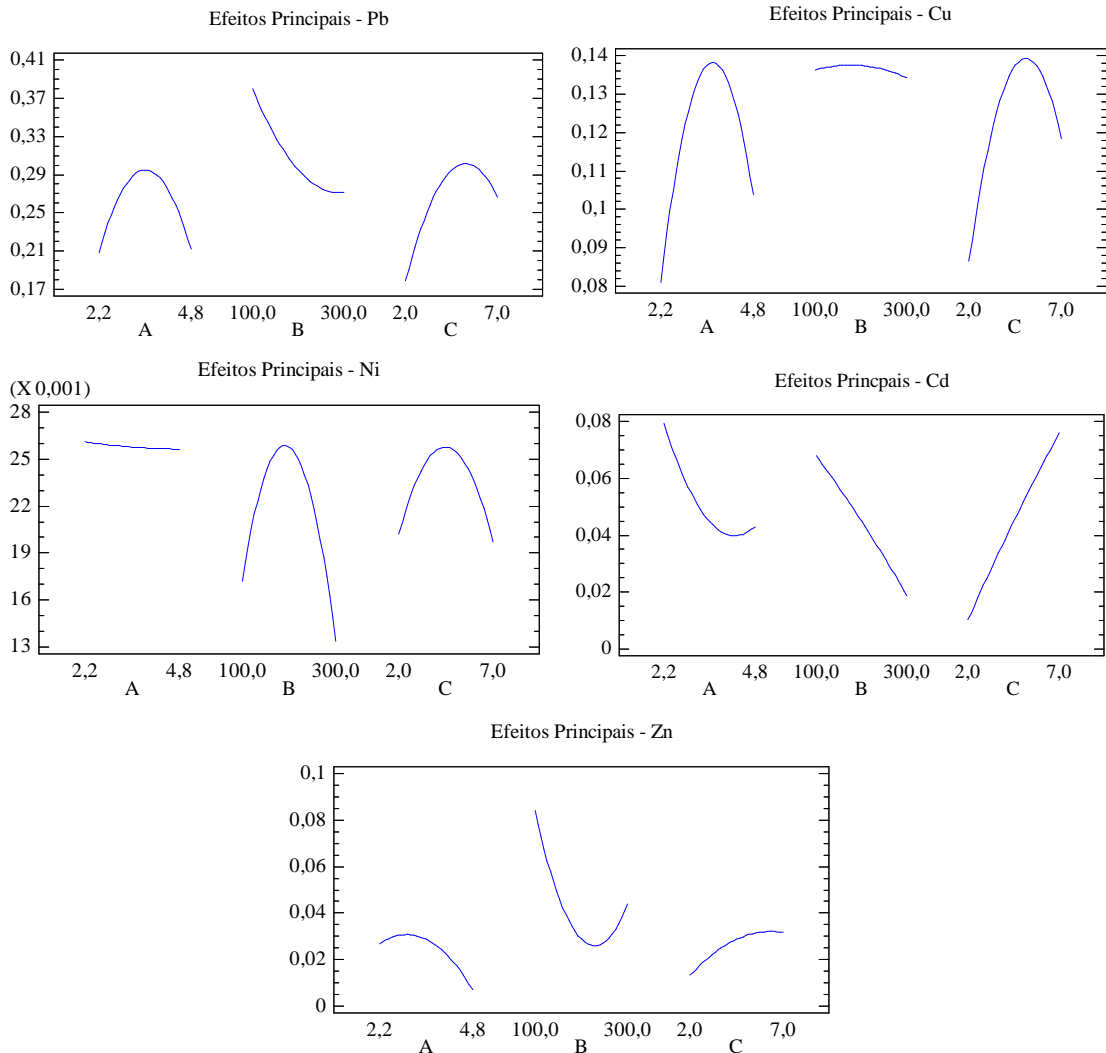
Na Figura 30 podem ser vistos os gráficos dos efeitos principais no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico utilizando um planejamento DCCR. Pela Figura 30, observa-se que os efeitos das variáveis pH e concentração inicial apresentaram pontos de máximo relativos às capacidades de adsorção para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Entretanto, enquanto para o íon Pb^{2+} o efeito da variável massa resultou em decréscimo na capacidade de adsorção, para o íon Cu^{2+} praticamente não se observa alteração na capacidade de adsorção com o aumento da massa de adsorvente.

Quando observamos o gráfico dos efeitos para o íon Ni^{2+} , percebe-se que o efeito da variável pH permaneceu praticamente constante, ou seja, em meios ácidos e básicos a capacidade de adsorção permanece constante para este íon na presença dos demais. Por outro lado, os efeitos das variáveis massa e concentração inicial apresentaram pontos de máximo. No planejamento fracionário observou-se uma tendência crescente nesses dois últimos efeitos citados, contudo, pelo planejamento DCCR observa-se que os efeitos dessas variáveis atingem um máximo, decrescendo em seguida.

Avaliando o gráfico dos efeitos para o íon Cd^{2+} , vê-se que o efeito do pH resultou em redução na capacidade de adsorção, tendendo a um ponto de mínimo. Em relação às variáveis massa e concentração inicial, nota-se que os efeitos continuam apresentando linearidade, não se observando pontos de máximo e mínimo. Similarmente ao que foi encontrado no planejamento fracionário, o aumento da massa de adsorvente resulta em decréscimo na capacidade de adsorção enquanto o aumento da concentração inicial apresenta efeito inverso.

Em relação ao íon Zn^{2+} , vê-se que os efeitos das variáveis pH e concentração inicial foram pequenos. A variável massa apresentou efeito decrescente chegando a um mínimo.

Figura 30 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).



Fonte: elaborada pela autora.

Os modelos matemáticos codificados obtidos a partir da análise de regressão são descritos pelas equações abaixo, com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e coeficiente de correlação ajustado (R^2 ajustado).

Para o estudo de adsorção entre o material modificado com ácido poliacrílico e os íons metálicos, as maiores correlações encontradas entre os valores observados e os previstos pelo modelo de regressão corresponderam aos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , ou seja, aproximadamente 72%, 84% e 70%, respectivamente, para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} respectivamente, das variações nas respostas são explicadas pelos respectivos modelos. Para os íons Ni^{2+} e Cd^{2+} observa-se uma predição de 20% e 53%, respectivamente, do modelo

em relação aos dados experimentais. Novamente temos valores de R^2 ajustados menores ainda, chegando a 0% de correlação para o íon Ni^{2+} .

$$q_{Pb} = -0,437748 + 0,36143*A - 0,00209114*B + 0,142939*C - 0,0501642*A^2 + 0,0000889423*A*B - 0,00590385*A*C + 0,00000312765*B^2 - 0,00000325*B*C - 0,0115704*C^2 \quad (R^2 = 0,725; R^2 \text{ ajustado} = 0,622)$$

$$q_{Cu} = -0,365666 + 0,194784*A - 0,000154922*B + 0,0661918*C - 0,0266791*A^2 + 0,0000653846*A*B - 0,00273077*A*C - 2,21936E-7*B^2 + 0,000001*B*C - 0,00560183*C^2 \quad (R^2 = 0,847; R^2 \text{ ajustado} = 0,790)$$

$$q_{Ni} = -0,0417419 - 0,000817168*A + 0,000332066*B + 0,016975*C + 0,0000561496*A^2 + 0,0000384615*A*B - 0,00165385*A*C - 0,00000105117*B^2 - 0,0000145*B*C - 0,00093234*C^2 \quad (R^2 = 0,207; R^2 \text{ ajustado} = 0,000)$$

$$q_{Cd} = -0,00269341 - 0,0777437*A - 0,000825886*B + 0,127095*C + 0,0096716*A^2 + 0,000439904*A*B - 0,0204423*A*C - 1,59789E-7*B^2 - 0,00019925*B*C - 0,000283937*C^2 \quad (R^2 = 0,529; R^2 \text{ ajustado} = 0,352)$$

$$q_{Zn} = 0,0400265 + 0,0376671*A - 0,00205214*B + 0,0679874*C - 0,00699231*A^2 + 0,000248558*A*B - 0,0102115*A*C + 0,00000354708*B^2 - 0,00009725*B*C - 0,00101391*C^2 \quad (R^2 = 0,703; R^2 \text{ ajustado} = 0,592)$$

Onde: A – pH; B – Massa e C – Concentração Inicial.

A Figura 31 apresenta as superfícies de resposta da combinação dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL). Novamente observa-se que as respostas variam bastante dependendo do metal e dos fatores combinados. Observando-se os gráficos do íon Pb^{2+} , percebe-se que as maiores capacidades de adsorção encontram-se nas regiões de pH e concentração inicial intermediários e menor massa.

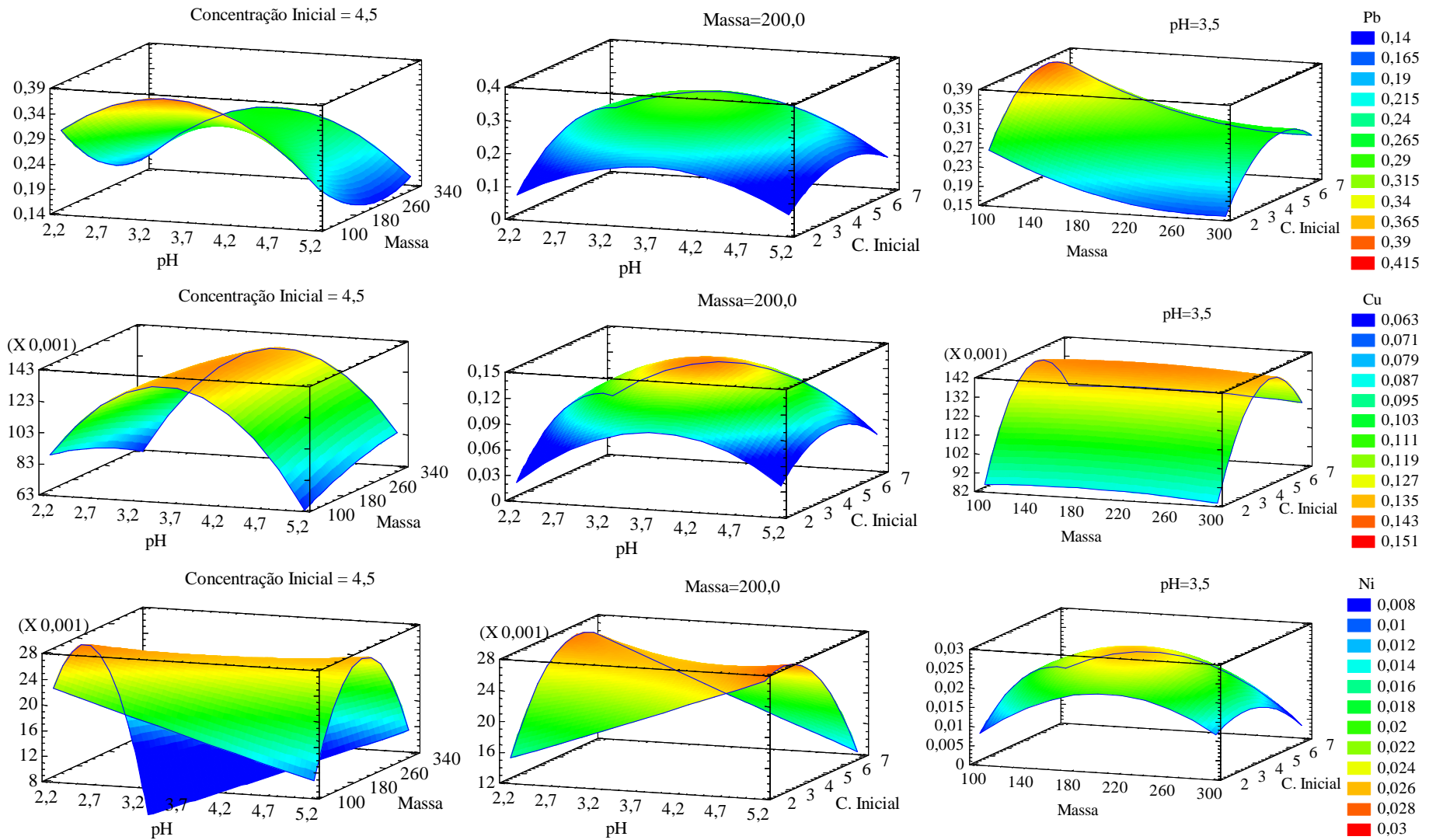
Para o íon Cu^{2+} vê-se que pHs e concentrações iniciais intermediárias são regiões onde são observadas as maiores capacidades de adsorção para este íon. É possível também notar que a massa apresentou pouco efeito na variável resposta. Observa-se que a no gráfico de massa *versus* concentração inicial a capacidade de adsorção não se altera com o aumento da massa. Os efeito para massa foram inversos em relação ao pH. Em pHs ácido, o aumento da massa resultou em decréscimo na capacidade de adsorção enquanto em pHs mais elevados o aumento da massa resultou em aumento da capacidade de adsorção.

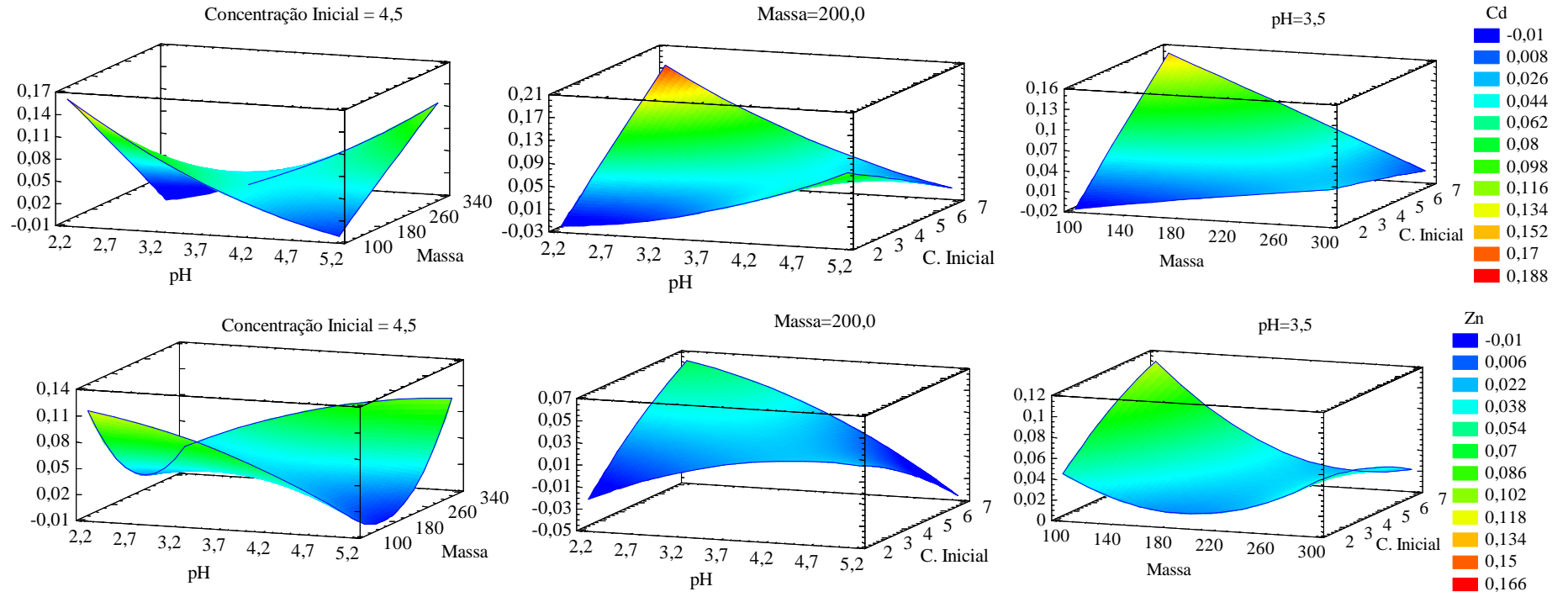
Para o íon Ni^{2+} em regiões intermediárias de massa a capacidade de adsorção não se altera com o aumento do pH. Contudo nas regiões mais extremas observa-se um comportamento inverso. Nas regiões de maiores massas e pHs mais ácidos observaram-se as menores capacidades de adsorção para este íon. No gráfico de pH *versus* concentração inicial observamos efeitos inversos na capacidade de adsorção. Em baixas concentrações iniciais, observa-se um aumento da capacidade de adsorção com o aumento do pH enquanto em altas concentrações vê-se um decréscimo na capacidade de adsorção com o aumento do pH. Quando o pH é fixado em 3,5, Pode-se observar uma região de ponto de máximo no gráfico de massa *versus* concentração inicial.

Nos gráficos de superfície do íon Cd^{2+} , observa-se que a remoção desse íon é favorecida em pHs mais ácidos e em elevados valores de concentração inicial e massa de adsorvente. O gráfico de pH *versus* massa apresenta formato em sela e por isso duas regiões de maior capacidade de adsorção.

Similarmente para os íons zinco, observa-se que pHs mais ácidos favoreceram a adsorção desse íon. Quando fixamos o pH, percebe-se que as maiores capacidades de adsorção encontram-se nas faixas de menores massas e altas concentrações iniciais. Nas regiões de maior massa de adsorvente, praticamente não se observa efeito da concentração inicial na capacidade de adsorção do material adsorvente.

Figura 31 - Gráficos de superfície de resposta dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico (FPACRIL).





Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos dados obtidos, uma função de otimização de respostas múltiplas foi utilizada a fim de encontrar as condições ótimas para remoção máxima de todos os íons metálicos estudados. Assim, as condições pH: 3,5; massa de adsorvente: 200 mg e concentração inicial: 4,5 mM foram encontradas como condições para se obter as maiores capacidades de adsorção dos íons estudados em conjunto.

Semelhantemente ao que foi realizado com o material modificado com ácido tânico, o pH tanto da modelagem, quanto experimental foi ajustado em 4,0. A Tabela 20 apresenta os valores preditos e experimentais de capacidade de adsorção do material modificado com ácido poliacrílico. São apresentados também os valores de t calculados obtidos pelo teste t de Student para verificar estatisticamente se existe diferença entre os valores preditos e experimentais (H_0 : exp. = pred.). Pode-se observar que os valores experimentais foram maiores que os preditos pelo modelo, contudo ficaram bem mais próximos que os observados para o ácido tânico. Apenas a capacidade de adsorção para o íon Pb^{2+} teve valores de predito e experimental próximos. A tendência na ordem de remoção dos íons foi a mesma para os valores preditos e experimentais: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$, destacando-se que a remoção do íon Ni^{2+} foi ligeiramente maior que do íon Zn^{2+} tanto no predito pelo modelo quanto experimental. Para todos os íons, os valores experimentais são estatisticamente iguais aos valores preditos (t calculado < t crítico), mostrando que novamente que os modelos matemáticos apresentaram uma boa previsão em relação aos valores experimentais na região ótima de adsorção.

Tabela 20 - Valores de capacidade de adsorção preditos pela função otimização e experimentais para FPACRIL.

Íon	q (mmol g ⁻¹)		t calculado
	Predito	Experimental	
Pb²⁺	0,283	0,317	1,47
Cu²⁺	0,135	0,261	5,33
Ni²⁺	0,025	0,054	3,44
Cd²⁺	0,040	0,067	1,96
Zn²⁺	0,023	0,047	1,73

t crítico = 12,7 (1 grau de liberdade; $\alpha = 0,05$).

Fonte: Elaborada pela autora.

5.4.3. Ácido Poliacrílico-co-acrilamida

A Tabela 21 apresenta a matriz de planejamento (cujas variáveis codificadas são: pH (A); Massa (B) e Concentração Inicial (C)) juntamente com as capacidades de adsorção para cada íon metálico assim como para a soma de todas as capacidades (q_{total}) para o material modificado com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Nota-se que os experimentos 1, 11 e 16 apresentaram as maiores capacidades de adsorção para q_{total} . Entretanto, no experimento 1, houve remoção de todos os íons, enquanto nos experimentos 11 e 16 as remoções para Cd^{2+} e Zn^{2+} ficaram próximas ou iguais a zero.

Tabela 21 - Matriz de planejamento e respectivas respostas (médias com desvio padrão) para os fatores no planejamento experimental DCCR usando a vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).

Exp.	Fatores codificados			q (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²					
	A	B	C	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Total
1	0	0	0	28,26±1,96	17,60±2,52	2,71±3,83	0,15±0,17	2,51±3,56	65,92±6,11
2	1	1	1	16,40±0,57	10,16±0,23	2,54±0,05	0,04±0,00	5,50±0,29	38,27±0,68
3	-1	-1	-1	11,48±0,20	NR	NR	0,05±0,01	0,43±0,60	16,87±0,64
4	1	-1	1	19,20±1,73	15,81±1,23	NR	0,01±0,01	0,51±0,72	36,40±2,24
5	-1	-1	1	19,89±4,80	4,93±5,28	3,55±5,03	0,04±0,05	NR	31,88±8,73
6	0	0	-α	2,66±0,00	3,69±0,01	2,78±0,02	0,03±0,00	3,06±0,26	15,39±0,26
7	1	-1	-1	11,79±0,76	1,75±0,77	21,28±30,09	0,04±0,03	6,39±1,47	45,03±30,15
8	-1	1	-1	8,70±0,28	0,86±0,83	7,09±10,02	0,03±0,01	0,25±0,35	20,30±10,06
9	0	0	0	27,56±0,71	17,51±2,62	2,68±3,8	0,02±0,00	4,78±6,76	54,46±8,21
10	0	α	0	23,38±0,24	16,13±0,81	1,90±2,46	0,03±0,01	9,72±9,34	53,73±9,69
11	0	-α	0	57,34±32,13	29,50±17,21	6,77±9,57	NR	1,17±1,66	94,78±37,72
12	-α	0	0	9,52±2,42	3,35±0,49	6,32±2,4	NR	1,63±2,30	20,81±4,13
13	0	0	α	27,20±5,26	9,20±0,82	NR	0,04±0,00	2,07±0,10	42,61±5,32
14	-1	1	1	17,22±2,71	6,82±2,79	0,12±0,12	0,04±0,04	NR	27,69±3,89
15	1	1	-1	11,24±0,23	5,27±1,14	0,55±0,11	0,04±0,00	4,45±0,15	25,63±1,17
16	α	0	0	13,97±0,92	11,80±5,04	37,37±1,94	0,13±0,00	NR	77,70±5,47
17	0	0	0	26,88±0,45	13,75±1,57	NR	0,04±0,00	7,09±0,01	51,81±1,63

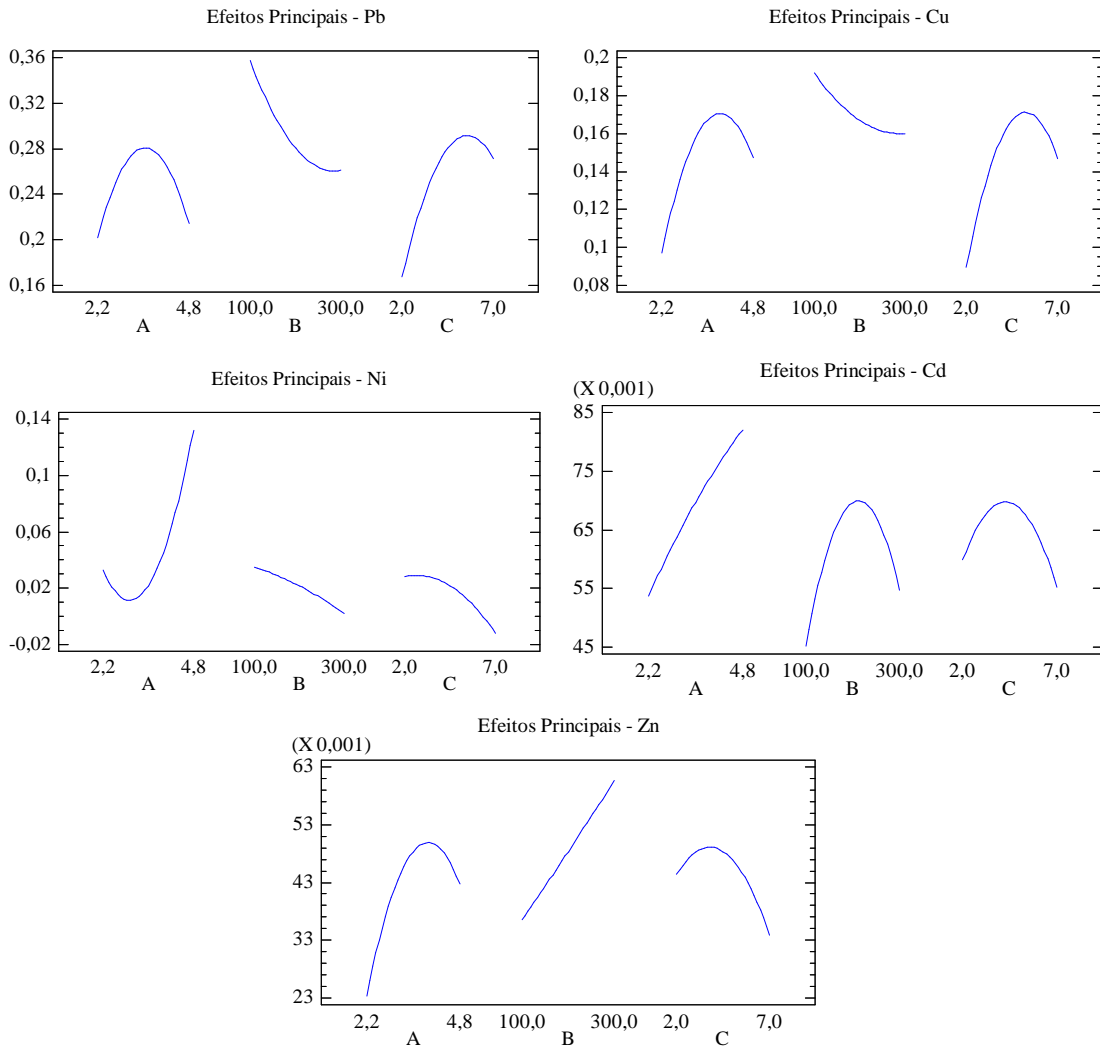
Fonte: Elaborada pela autora. (Não removido)

Na Figura 32 podem ser vistos os gráficos dos efeitos principais no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acilamida utilizando um planejamento DCCR. Semelhantemente aos outros dois materiais estudados, os efeitos das variáveis pH e concentração inicial apresentaram pontos de máximo para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . A variável massa resultou em efeito decrescente para ambos os íons citados. Nota-se também que as três variáveis estudadas apresentaram comportamento semelhante para esses dois íons citados.

Observando o gráfico de superfície de resposta para o íon Ni^{2+} , encontra-se um ponto de mínimo relativo à ao efeito da variável pH na capacidade de adsorção. Valores próximos de 5,0 favorecem a remoção desse íon. Em relação aos efeitos das variáveis massa e concentração inicial, vê-se que o efeito na capacidade de adsorção foi pequeno, sofrendo, contudo um decréscimo com o aumento das duas variáveis.

Avaliando o gráfico dos efeitos para o íon Cd^{2+} , vê-se que aumento do pH resultou em aumento na capacidade de adsorção, não atingindo um máximo, resultando num efeito linear. Em relação às variáveis massa e concentração inicial, notam-se pontos de máximo relativos às capacidades de adsorção. Para o íon Zn^{2+} , vê-se um efeito linear crescente da massa e pontos máximos em relação aos efeitos das outras duas variáveis pH e concentração inicial.

Figura 32 - Gráficos dos efeitos principais das variáveis no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).



Fonte: elaborada pela autora.

Os modelos matemáticos codificados obtidos a partir da análise de regressão são descritos pelas equações abaixo, com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e coeficiente de correlação ajustado (R^2 ajustado).

Pode ser observado que as maiores correlações encontradas entre os valores observados e os previstos pelo modelo de regressão corresponderam aos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , sendo essas correlações 66% e 67%, respectivamente. Como foi observado no gráfico dos efeitos, o comportamento semelhante resultou em correlações praticamente iguais para ambos os íons. Para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} as correlações foram de 52%, 24% e 41%, respectivamente. Considerando os ajustes de R^2 , as correlações tem seus valores reduzindo, chegando a 0% de correlação para o íon Cd^{2+} . Contudo, como foi dito anteriormente, esse

valor de R^2 ajustado está relacionado aos fatores que foram significativos segundo a Tabela ANOVA.

$$q_{Pb} = -0,368833 + 0,310194*A - 0,00164269*B + 0,117271*C - 0,0430876*A^2 + 0,0000201923*A*B - 0,00169231*A*C + 0,00000284751*B^2 - 0,000011*B*C - 0,00982656*C^2 \quad (R^2 = 0,656; R^2 \text{ ajustado} = 0,527)$$

$$q_{Cu} = -0,389432 + 0,200947*A - 0,000173767*B + 0,0792834*C - 0,026581*A^2 - 0,0000461538*A*B + 0,00307692*A*C + 8,99497E-7*B^2 - 0,000041*B*C - 0,00782391*C^2 \quad (R^2 = 0,666; R^2 \text{ ajustado} = 0,541)$$

$$q_{Ni} = 0,15641 - 0,144948*A + 0,000411398*B + 0,0200869*C + 0,0361114*A^2 - 0,000210096*A*B - 0,00609615*A*C - 3,23006E-7*B^2 + 0,00006375*B*C - 0,00217144*C^2 \quad (R^2 = 0,522; R^2 \text{ ajustado} = 0,343)$$

$$q_{Cd} = -0,0694832 + 0,0132579*A + 0,000594288*B + 0,0154028*C - 0,00107749*A^2 + 0,0000442308*A*B - 0,000807692*A*C - 0,00000197638*B^2 + 0,00002*B*C - 0,00194598*C^2 \quad (R^2 = 0,244; R^2 \text{ ajustado} = 0,0)$$

$$q_{Zn} = -0,103142 + 0,0716331*A - 0,000159415*B + 0,00956717*C - 0,00905396*A^2 + 0,0000317308*A*B - 0,00157692*A*C + 2,55164E-8*B^2 + 0,0000355*B*C - 0,00147238*C^2 \quad (R^2 = 0,431; R^2 \text{ ajustado} = 0,218)$$

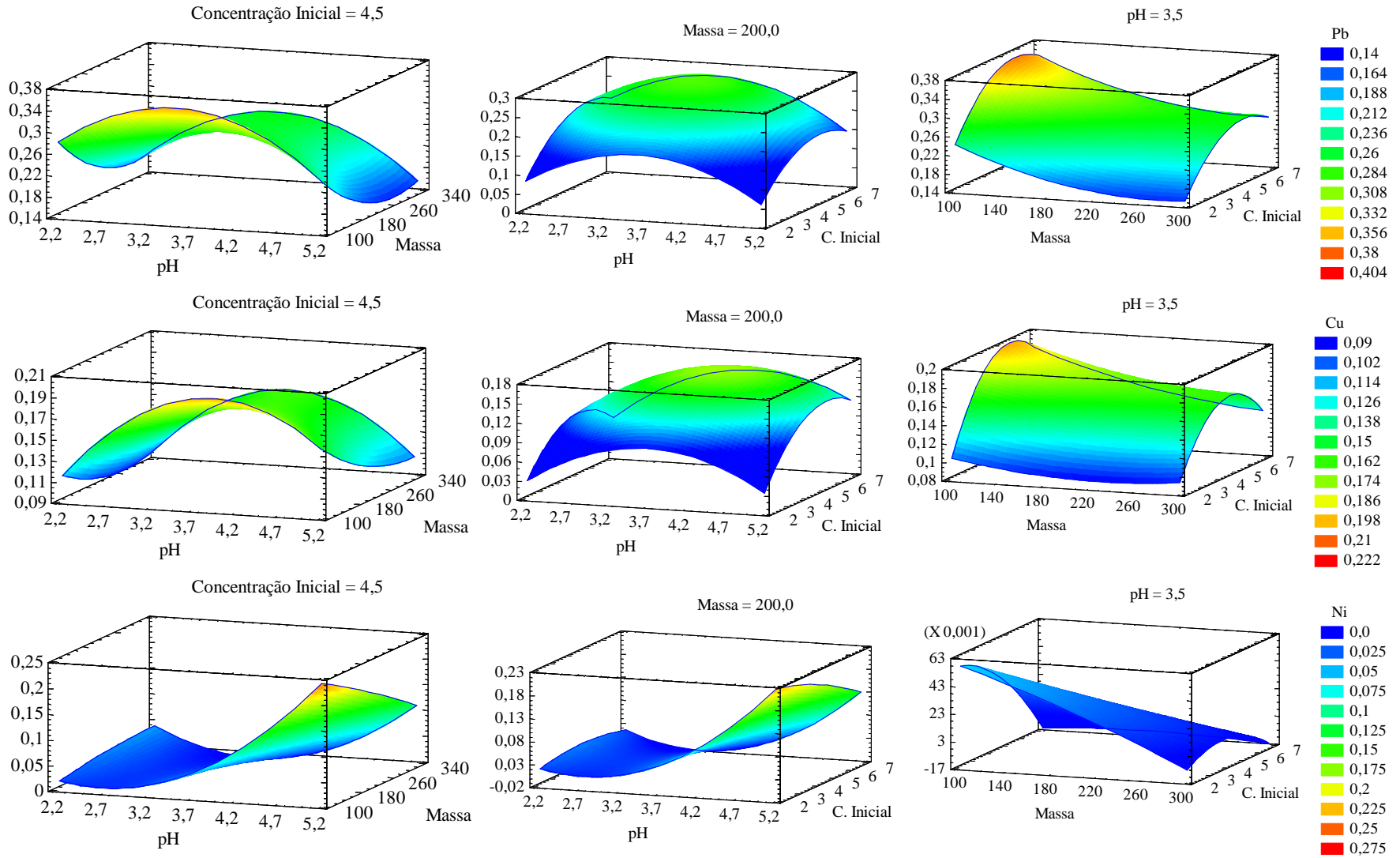
Onde: A – pH; B – Massa e C – Concentração Inicial.

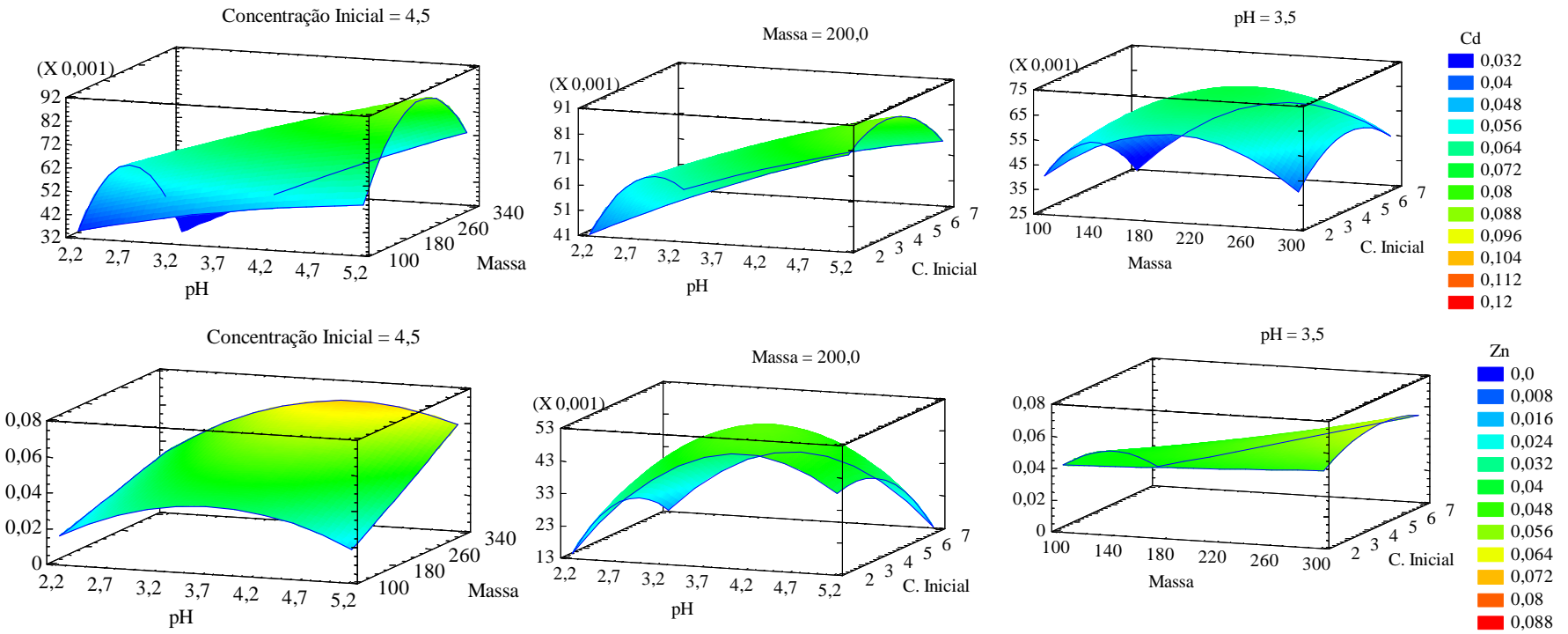
A Figura 33 apresenta as superfícies de resposta da combinação dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA). Assim como observado nos gráficos dos efeitos, vê-se aqui um comportamento similar entre os íons

Pb^{2+} e Cu^{2+} . As superfícies de resposta de ambos os íons apresentaram mesmo perfil, sendo as capacidades de adsorção para o íon Pb^{2+} aproximadamente duas vezes maior que para o íon Cu^{2+} . As maiores capacidade de adsorção se encontradas situaram-se nas regiões de pHs intermediários, concentração inicial intermediárias a altas e baixas massas de adsorvente.

Para o íon Ni^{2+} , as maiores capacidades de adsorção situaram-se pHs próximos da neutralidade, baixas concentrações iniciais e baixas massas. Vê-se também que o efeito da concentração inicial sobre a resposta foi pequeno em relação às outras duas variáveis estudadas. Para o íon Cd^{2+} regiões de pHs próximos da neutralidade e massas e concentrações iniciais intermediárias apresentaram as maiores capacidades de adsorção. Pode-se observar um ponto de máximo no gráfico de massa *versus* concentração inicial para esse íon. Para o íon Zn^{2+} , pHs próximos a 5,0 e massas elevadas propiciaram altas capacidades de adsorção. Entretanto, nesses valores de pH e altas concentrações iniciais, observa-se um decréscimo na capacidade de adsorção no gráfico de pH *versus* concentração inicial.

Figura 33 - Gráficos de superfície de resposta dos fatores pH, massa e concentração inicial no processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca do feijão modificada com ácido poliacrílico-co-acrilamida (FPAA).





Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos dados obtidos, uma função de otimização de respostas múltiplas foi utilizada a fim de encontrar as condições ótimas para remoção máxima de todos os íons metálicos estudados. Assim, as condições pH: 3,5; massa de adsorvente: 200 mg e concentração inicial: 4,5 mM foram encontradas como condições para se obter as maiores capacidades de adsorção dos íons estudados em conjunto. Semelhantemente ao que foi realizado com o material modificado com ácido tânico e poliacrílico, o pH tanto da modelagem, quanto experimental foi ajustado em 4,0.

A Tabela 22 apresenta os valores preditos e experimentais de capacidade de adsorção do material modificado com ácido poliacrílico. São apresentados também os valores de t calculados obtidos pelo teste t de Student para verificar estatisticamente se existe diferença entre os valores preditos e experimentais (H_0 : exp. = pred.). Pode-se observar que os valores experimentais foram maiores que os preditos pelo modelo apenas para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Para o íon Cd^{2+} , os valores foram iguais. Já para os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} os valores preditos foram superestimados em relação aos experimentais. Novamente, os valores preditos e experimentais ficaram bem próximos. A tendência na ordem de remoção dos íons foi a mesma para os valores preditos e experimentais: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$, destacando-se que para os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} os valores preditos foram iguais. Semelhantemente aos resultados encontrados com o material modificado com ácido poliacrílico (FPACRIL), para todos os íons, os valores experimentais são estatisticamente iguais aos valores preditos (t calculado < t crítico), mostrando que novamente que os modelos matemáticos apresentaram uma boa previsão em relação aos valores experimentais na região ótima de adsorção.

Tabela 22 - Valores de capacidade de adsorção preditos pela função otimização e experimentais para FPAA.

Íon	q (mmol g ⁻¹)		t calculado
	Predito	Experimental	
Pb^{2+}	0,272	0,302	9,16
Cu^{2+}	0,170	0,262	1,70
Ni^{2+}	0,050	0,037	-0,52
Cd^{2+}	0,075	0,075	-1,00
Zn^{2+}	0,050	0,031	-0,97

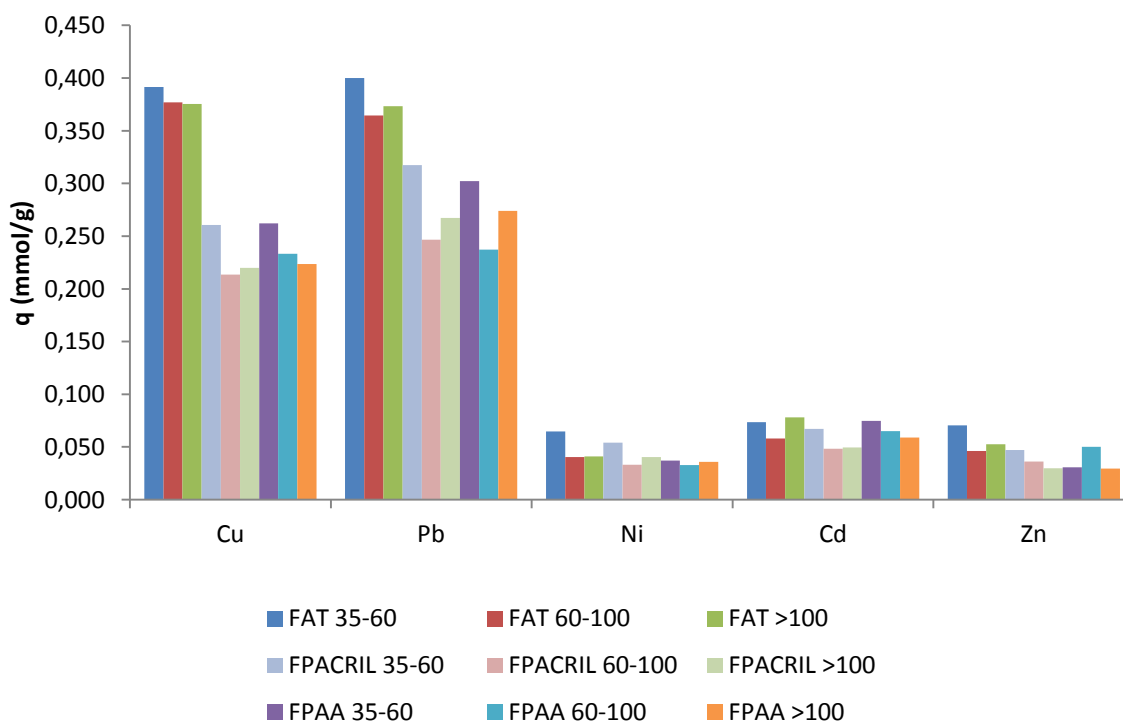
t crítico = 12,7 (1 grau de liberdade; $\alpha = 0,05$).

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5 Granulometria

A Figura 34 apresenta um gráfico comparativo das capacidades de adsorção dos materiais modificados em três granulometrias: 35-60 mesh, 60 – 100 mesh e >100 mesh. Pode ser observado que a redução no tamanho da partícula resultou em pequeno decréscimo na capacidade de adsorção dos materiais modificados. Sousa et al, 2007, estudando a remoção dos mesmos íons metálicos do presente trabalho pela casca de coco verde tratada, observaram apenas um pequeno decréscimo na capacidade de adsorção quando o tamanho da partícula foi reduzido de 60 para 325 mesh. Partículas maiores com formas esféricas, em geral, apresentam uma maior adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas. Em contraste, quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção na superfície da partícula, observa-se uma maior adsorção em partículas menores (TARLEY; ARRUDA, 2003b; PINO, 2006; LEUSCH; VOLESKY, 1995). Assim, para os estudos subsequentes a faixa granulométrica de 35-60 mesh foi escolhida tanto pelos melhores resultados obtidos, quanto pela facilidade de obtenção.

Figura 34 - Gráfico comparativo dos materiais modificados (FAT, FPAA e FPACRIL) em três granulometrias diferentes: 35-60 mesh, 60 – 100 mesh e >100 mesh.



Fonte: Elaborada pela autora.

Dentre os três materiais estudados, foi possível observar que a melhor modificação obtida foi a realizada com ácido tânico, obtendo maiores capacidades de adsorção comparadas aos outros dois materiais modificados. A capacidade de adsorção total ($q_{\text{total}} = q \text{ Pb}^{2+} + q \text{ Cu}^{2+} + q \text{ Cd}^{2+} + q \text{ Ni}^{2+} + q \text{ Zn}^{2+}$) para o material modificado com ácido tânico (FAT) foi de $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$ nas condições otimizadas enquanto para os materiais modificados com ácido poliacrílico (PACRIL) e ácido poliacrílico-co-acrilimida (PAA) foram de $0,746$ e $0,707 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

Assim apenas o material modificado com ácido tânico (FAT) foi utilizado para os estudo subsequentes de cinética e isoterma de adsorção por ser o melhor material encontrado.

5.6 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é um importante parâmetro no estudo de materiais adsorvente pois fornece informações tanto do tempo de equilíbrio quanto nos mecanismos envolvidos na interação entre adsorvato e adsorvente. Ela é expressa como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo. Esse processo é decorrente da transferência de massa dos solutos presentes na fase líquida externa para o interior da partícula do adsorvente seguida da migração através dos poros até as regiões mais internas da partícula. Parâmetros como ordem de reação e constante de velocidade podem ser obtidos através dos estudos cinéticos.

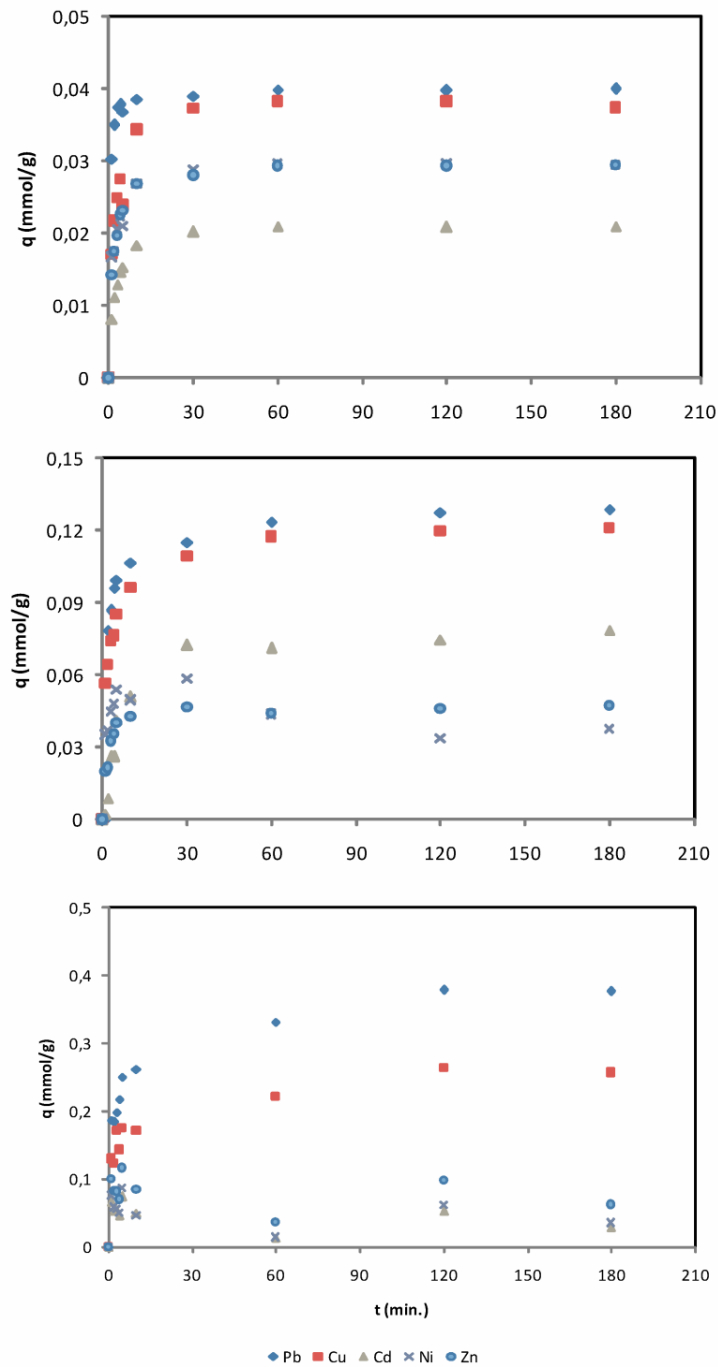
A Figura 35 apresenta as curvas do estudo cinético de adsorção para o material modificado com ácido tânico em três concentrações iniciais diferentes em meio multielementar: $0,3$; $1,0$ e $4,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Os percentuais de remoção ficaram em torno de 90-95 % para todos íons metálicos estudados utilizando-se a concentração inicial de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$. Já para a maior concentração inicial estudada ($4,5 \text{ mmol L}^{-1}$) os percentuais variaram entre 7% para o íon Cd^{2+} e 60% para o íons Pb^{2+} . Contudo, as capacidades de adsorção foram maiores utilizando-se a concentração inicial de $4,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Como pode ser visto, a capacidade de adsorção aumentou em cerca de 10 vezes quando a concentração inicial aumentou de $0,3$ para $4,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Foi possível observar que o tempo de equilíbrio variou de 30 min na concentração mais baixa para duas horas (120 min) na concentração mais alta para todos os metais estudados. Como foi discutido na seção 5.3.1, o aumento da concentração inicial aumenta o

gradiente de concentração na solução e conseqüentemente nos poros da partícula. Assim, o aumento da concentração inicial dos íons metálicos em solução forçou a migração dos íons para os poros mais internos da partícula levando portanto mais tempo para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Além disso, as micrografias (seção 5.2.5) mostraram que o material apresentou-se bastante heterogêneo após os tratamentos realizados apresentando várias cavidades, sendo também um dos fatores que afetaram a cinética de adsorção. Em concentrações mais baixas, é possível que o equilíbrio tenha sido mais rapidamente atingido devido a adsorção ocorrer apenas na superfície do material.

De acordo com Melo *et al.* (2014), a adsorção entre materiais lignocelulósicos e metais envolvem processos de coordenação do íon metálico pelos oxigênios e outros sítios presentes na superfície do metal. Ainda segundo o autor, a cinética de adsorção é inicialmente rápida pois o processo de adsorção se dá predominantemente no filme líquido externo seguida então de uma etapa mais lenta nos poros do material. Rápidas cinéticas de adsorção indicam que o processo é controlado por interações químicas ao invés da difusão.

Figura 35 – Cinética de Adsorção dos íons metálicos na vagem seca do feijão modificado com ácido tânico. Condições: massa de adsorvente: 200 mg; pH: 4,0; volume de solução: 25mL; temperatura: 30 °C; agitação: 200 rpm; C_0 :(a) 0,3 mmol L⁻¹, (b) 1,0 mmol L⁻¹, (c) 4,5 mmol L⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram testados com objetivo de determinar o comportamento cinético do processo, bem como o mecanismo que controla a adsorção. Os valores de q_{exp} e dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para as concentrações

iniciais de 0,3 e 4,5 mmol L⁻¹, estão listados nas Tabelas 23 e 24. Os gráficos são apresentados nos apêndices G e H. Pode-se observar que de modo geral os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores de q_{calc} ficaram bem mais próximos de q_{exp} e os valores de R^2 foram próximos à unidade, principalmente na concentração inicial de 0,3 mmol L⁻¹, para o modelo de pseudo-segunda ordem. Além dos valores de capacidade de adsorção (q) e coeficientes de correlação (R^2), as constantes do modelo de pseudo-segunda ordem, K_2 , foram maiores para as duas concentrações estudadas, do que a constante K_1 para o modelo de pseudo-primeira ordem. Teoricamente, do ponto de vista cinético, quanto maior for a constante cinética K_2 , mais rápida será a reação entre adsorvato e adsorvente. Como foi citado anteriormente, a cinética de adsorção na concentração de 0,3 mmol L⁻¹ foi mais rápida que na concentração de 4,5 mmol L⁻¹, fato corroborado pela constante K_2 , cujos valores foram maiores na menor concentração (0,3 mmol L⁻¹) que na maior concentração (4,5 mmol L⁻¹).

Muitos trabalhos reportaram que a cinética de adsorção entre íons metálicos e diversos materiais, tais como cana-de-açúcar carboxilada, esponja funcionalizada, fibras de tururi, casca de coco entre outros seguem o modelo de pseudo-segunda ordem. Os autores relataram que estes resultados indicaram que a adsorção entre esses íons e os adsorventes estudados estava relacionada com a transferência de elétrons ou troca iônica caracterizando uma reação química (SETYONO E VALIYAVEETIL, 2016; RAMOS *et al.*, 2015; MELO *et al.*, 2014, SOUSA *et al.*, 2007). Ho e McKay (1999) sugeriram que o modelo de pseudo-segunda ordem está atrelado a um processo de quimissorção, envolvendo o compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e os íons metálicos. Segundo Moreira (2008), na maioria dos casos, a equação de primeira ordem não se ajusta bem para toda faixa de tempo, e geralmente é aplicável para os minutos iniciais do processo de adsorção.

Tabela 23 - Valores experimentais e parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca modificada com ácido tânico.

Modelos Cinéticos	Parâmetros	Íons metálicos				
		Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
PPO 0,3 mmol	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	0,040	0,038	0,021	0,030	0,029
	q_{cal} (mmol g ⁻¹)	0,096	0,142	0,145	0,133	0,127
	k_1 (min ⁻¹)	0,0168	0,0075	0,0422	0,0152	0,0085
	R^2	0,805	0,540	0,974	0,785	0,685
PPO 4,5 mmol	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	0,378	0,263	0,053	0,061	0,098
	q_{cal} (mmol g ⁻¹)	0,499	0,412	0,080	0,145	0,208
	k_1 (min ⁻¹)	0,012	0,0075	0,0062	0,0026	0,0011
	R^2	0,971	0,920	0,196	0,118	0,048

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 24 - Valores experimentais e parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca modificada com ácido tânico.

Modelos Cinéticos	Parâmetros	Íons metálicos				
		Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
PSO 0,3 mmol	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	0,040	0,038	0,021	0,030	0,029
	q_{cal} (mmol g ⁻¹)	0,040	0,038	0,021	0,029	0,029
	K_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	69,56	20,72	29,44	27,46	25,95
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
PSO 4,5 mmol	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	0,378	0,263	0,053	0,061	0,098
	q_{cal} (mmol g ⁻¹)	0,382	0,261	0,032	0,039	0,068
	K_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	0,807	1,168	7,608	7,564	5,316
	R^2	0,998	0,997	0,928	0,940	0,954

Fonte: Elaborada pela autora.

O modelo de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963) indica se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade. Nesse caso, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo, resultando em uma reta cujo coeficiente angular corresponderá à constante de difusão k_d (mmol.g⁻¹.min^{-0,5}). Os valores de C, obtidos pela inclinação da reta, dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior a camada limite, maior o

valor de C e maior será a resistência a transferência de massa. Muitas vezes os dados apresentam muitos segmentos lineares, ou seja, várias parcelas de difusão nos poros estão ocorrendo. Eventualmente, o equilíbrio é alcançado e um segmento final horizontal é estabelecido em q_e .

No presente trabalho, foram observadas duas etapas distintas (I e II) na menor concentração estudada, $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ (os gráficos são apresentados nos Apêndice I). Isso indica que na primeira etapa, ocorre adsorção instantânea, ou adsorção na superfície externa; a segunda etapa representa o estágio de equilíbrio onde a difusão dentro da partícula diminui. Na maior concentração estudada ($4,5 \text{ mmol L}^{-1}$), apenas uma etapa foi observada para todos os íons. Na Tabela 25 pode ser observado que os valores de C são todos diferentes de zero, para ambas concentrações, mostrando que a reta do gráfico q_t vs $t^{0,5}$ não passa pela origem para os sistemas em estudo. Portanto, baseado nas inferências do modelo de Webber-Morris o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante da velocidade e no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção. De modo geral, os valores de C para a concentração de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ foram menores que para a concentração de $4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, caracterizando uma menor resistência à transferência de massa na menor concentração e portanto uma adsorção mais rápida, como foi discutido anteriormente.

Ainda na Tabela 25, observa-se que para Pb^{2+} e Cu^{2+} , as constantes de difusão K_{d1} foram maiores na maior concentração ($4,5 \text{ mmol L}^{-1}$) e portanto, levando a um maior tempo para se alcançar o equilíbrio, como foi observado na Figura 35. Para os demais íons, os valores de R^2 foram baixos na maior concentração, mostrando uma falta de ajuste do modelo para esses íons. Avaliando as constantes de difusão (K_{d1} e K_{d2}) obtidos na concentração mais baixa ($0,3 \text{ mmol L}^{-1}$), observou-se que em geral, $K_{d2} < K_{d1}$, ou seja, quando o equilíbrio foi atingido, a difusão intrapartícula praticamente cessou. As constantes de difusão na primeira etapa são sempre maiores do que na segunda etapa, pois, nos estágios iniciais da adsorção (Etapa I) há um maior número de sítios disponíveis, decrescendo com o passar do tempo, até a saturação dos materiais dos sítios ativos dos adsorventes.

Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, logo outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Tabela 25 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na vagem seca modificada com ácido tânico.

Adsorventes	Parâmetros	Íons metálicos				
		Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
0,3 mmol L ⁻¹	$K_{d1}(\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,0078	0,0078	0,0046	0,0049	0,0059
	C_1	0,0232	0,0105	0,0045	0,0116	0,0093
	R^2	0,9243	0,9694	0,9576	0,9688	0,9505
	$k_{d2}(\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1})$	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7×10^{-5}	9×10^{-5}	0,0002
	C_2	0,0388	0,0394	0,0201	0,0286	0,0276
	R^2	0,5819	0,6735	0,4891	0,5188	0,6183
4,5 mmol L ⁻¹	$K_{d1}(\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1})$	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
	C_1	0,1864	0,1328	0,0598	0,0649	0,0907
	R^2	0,9212	0,8959	0,3501	0,2474	0,1457

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim, os estudos de cinética de adsorção mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais, conseqüentemente estimando-se que a adsorção química é o mecanismo que controla a velocidade do processo. Ainda pode-se inferir que pelo mecanismo a cinética de adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e da concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

5.7 Isotermas de Adsorção

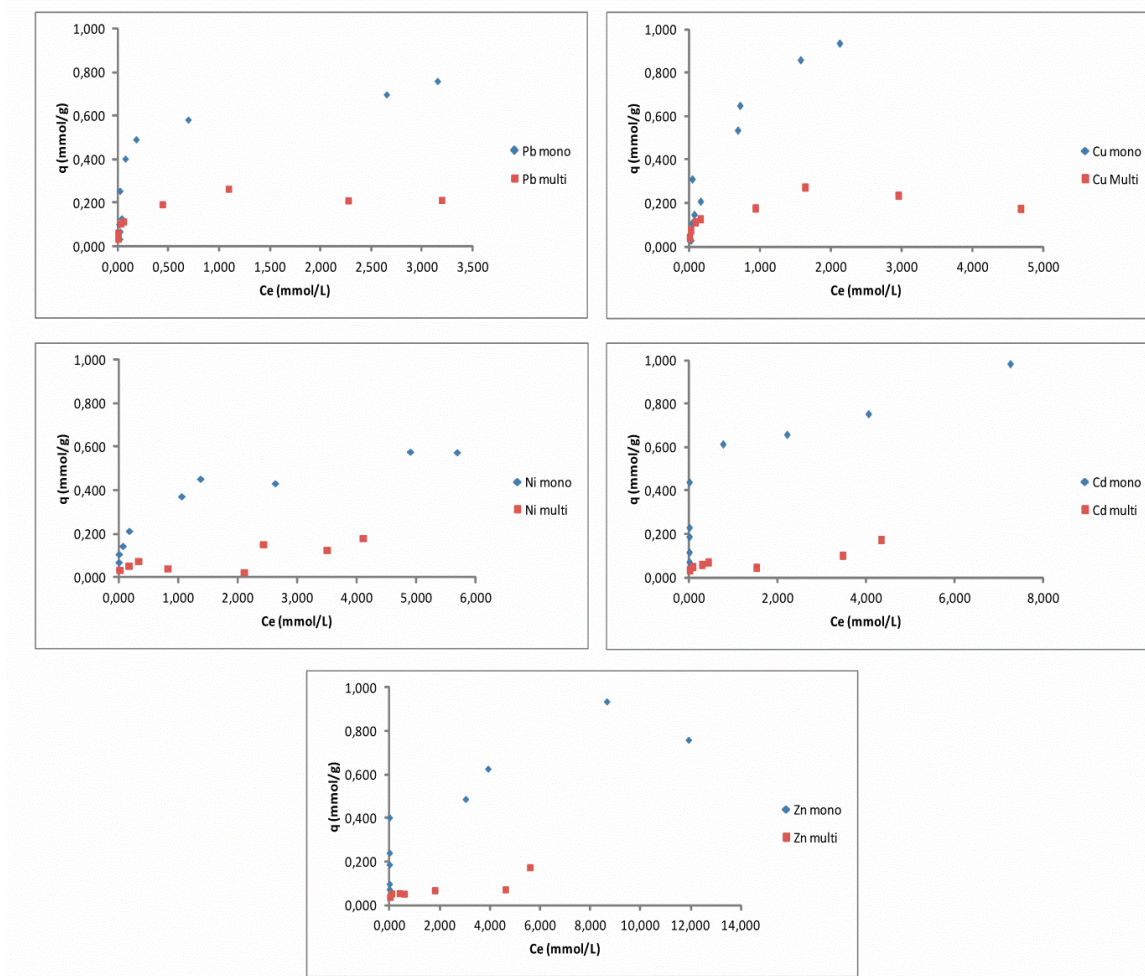
O equilíbrio de adsorção é um requisito básico na obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando íons metálicos em solução aquosa são colocados em contato um material adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada.

Na Figura 36 são apresentadas as isotermas de adsorção dos íons metálicos na vagem seca modificada com ácido tânico onde as mesmas foram obtidas relacionando-se a concentração do íon metálico na fase sólida (q_e) em função da sua concentração na fase líquida (C_e) em temperatura ambiente (30 °C) em sistema mono e multielementar. Pode ser

observado que para todos os íons metálicos, as capacidades de adsorção em meio monoelementar foram superiores as capacidades em meio multielementar. Isso sugere um efeito competição fortíssimo entre os íons e a superfície do material adsorvente, ou seja, o processo de adsorção, para todos os íons estudados foi suprimido pela presença de outros íons. Observou-se também que em sistema multielementar, as capacidades máximas de adsorção são rapidamente atingidas, isto é, em baixas concentrações iniciais, enquanto em meio monoelementar, concentrações iniciais maiores de adsorvato são necessárias para que a capacidade máxima do material seja atingido. Em baixas concentrações iniciais as capacidades de adsorção dos sistemas mono e multielementar são próximas, o que pode ser explicado pela quantidade de sítios de adsorção ainda disponíveis (LIU *et al.*, 2008). Contudo, como discutido na seção 5.3.1, quanto maior a concentração inicial dos íons metálicos, maior o gradiente de concentração, maior a possibilidade de interação entre o íon e a superfície do biossorvente consequentemente maior a capacidade de adsorção do material até que o equilíbrio seja atingido (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

A afinidade de um metal ou outro em sistema multielementar por um material adsorvente pode ser influenciada por vários fatores. Em relação aos íons metálicos em solução, os principais fatores são eletronegatividade, raio hidratado, constante de hidrólise e relação carga raio. Em relação ao material adsorvente, características tais como quantidade de sítios básicos e ácidos, tipos de sítios, capacidade de troca bem como a distribuição destes sítios de ligação também devem ser avaliadas. Assim, dependendo da biomassa utilizada ou modificações realizadas na mesma, essas afinidades podem variar de acordo com a composição da parede celular, exposição de sítios específicos etc. resultando em diferentes afinidades de ligação para os íons metálicos (KOTRBA *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2016).

Figura 36 – Isotermas de Adsorção em sistema mono e multielementar dos íons metálicos na vagem seca do feijão modificado com ácido tânico. Condições: C_0 : 0,3 – 9 mmol L⁻¹, massa de adsorvente: 200 mg; pH: 4,0; volume de solução: 25mL; temperatura: 30 °C; agitação: 200 rpm, tempo: 2 horas.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 26 apresenta os valores das capacidades de adsorção experimentais em sistema mono e multielementar. De acordo com os dados observados, os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} apresentaram maiores capacidades de adsorção em meio multielementar em relação aos demais íons estudados, que apresentaram capacidades de adsorção bastante próximas (cerca de $0,17 \text{ mmol g}^{-1}$). Em meio monoelementar, a capacidade de adsorção foi máxima para os íons Cu^{2+} ($0,94 \text{ mmol g}^{-1}$) e mínima para os íons Zn^{2+} ($0,58 \text{ mmol g}^{-1}$). Somando-se as capacidades de adsorção de todos os íons em sistema multielementar ($q_{\text{total}} = q_{\text{Pb}^{2+}} + q_{\text{Cu}^{2+}} + q_{\text{Cd}^{2+}} + q_{\text{Ni}^{2+}} + q_{\text{Zn}^{2+}}$) observa-se que $q_{\text{total}} = 1,01 \text{ mmol g}^{-1}$, sendo que esta capacidade não foi atingida por nenhum íon metálico em meio monoelementar, tendo apenas a adsorção dos íons Cu^{2+} (monoelementar) chegado próximo a esse valor. É importante salientar contudo que para o material atingir essa capacidade de adsorção, a concentração de íons total em

solução multielementar é bem maior, cerca 25 mmol L⁻¹, que em solução monoelementar. Ou seja, o gradiente de concentração em meio multielementar é bem maior que em meio monoelementar, levando portanto a maiores capacidades de adsorção como já discutido anteriormente (SOUSA NETO *et al.*, 2012; SRIVASTAVA *et al.*, 2007). Isso mostra portanto a grande afinidade da vagem seca do feijão modificada com ácido tânico pelos íons Cu²⁺, uma vez que utilizando-se uma concentração inicial de apenas 9 mmol L⁻¹ desse íon numa solução monoelementar, atingiu-se praticamente a mesma capacidade total do material em meio multi. Além disso, pode-se observar que a adsorção dos íons Pb²⁺ foi favorecida em meio multielementar, já que apresentou a maior capacidade de adsorção, possivelmente por motivos já discutidos anteriormente (seção 5.3.1; variável concentração inicial). As capacidades de adsorção (mmol g⁻¹) em sistema monoelementar e multielementar seguiram a seguinte ordem Cu (0,94) > Pb (0,76) = Zn(0,76) > Cd (0,75) > Ni (0,58) e Pb (0,26) > Cu (0,23) > Ni (0,18), > Zn(0,17) = Cd (0,17) respectivamente. De acordo com Srivastava *et al.* (2006), esses resultados podem implicar que existe uma variedade de sítios adsorventes que exibem uma afinidade específica parcial por certos íons metálicos. Ainda segundo Ramos *et al.* (2015), essas interações específicas estão relacionadas aos comportamentos dos íons metálicos como ácidos intermediários de Lewis e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente como bases de Lewis, o que favorece essa interação.

Tabela 26 – Capacidades de adsorção e concentração inicial dos íons obtidos dos dados experimentais de isotermas de adsorção em sistemas monoelementar e multielementar.

		Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
multi	Q_{exp} (mmol g⁻¹)	0,26	0,23	0,17	0,18	0,17
	C_{in} (mmol L⁻¹)	5	5	5	5	5
mono	Q_{exp} (mmol g⁻¹)	0,76	0,94	0,75	0,58	0,76
	C_{in} (mmol L⁻¹)	9	9	10	9	9
Q_{exp} multi / Q_{exp} mono		0,34	0,24	0,23	0,31	0,22

Fonte: Elaborada pela autora.

A comparação desses resultado com dados da literatura é difícil de ser realizada pois a grande maioria dos trabalhos utilizando biossorventes para a remoção de íons metálicos realiza esse tipo de análise baseados em concentrações iniciais e capacidades de adsorção em mg L⁻¹ e mg g⁻¹, respectivamente. Park *et al.* (2016) estudando a adsorção de íons metálicos utilizando palha de gergelim reportaram que a capacidade em sistema monoelementar seguiu a seguinte ordem em mg g⁻¹: Pb (102) > Cd(86) > Cr(65) > Cu (55) > Zn (34) e em sistema

multielementar a ordem: Pb (88) > Cu (40) > Cr (21) > Zn (7) > Cd (5). Contudo, se relacionarmos essas capacidades em quantidade de matéria, isto é, número de átomos por uma massa fixa de material adsorvente (mmol g^{-1}) as capacidades de adsorção seguiriam a seguinte ordem, respectivamente: Cr (1,07) > Cu (0,91) > Cd(0,76) > Pb (0,49) > Zn (0,56) e em sistema multielementar a ordem: Cu (0,67) > Pb (0,42) > Cr (0,40) > Zn (0,11) > Cd (0,04).

Segundo Ramos *et al.* (2015) os dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas multielementares também podem ser discutidos em termos de capacidade máxima de adsorção do um íon metálico *i* na presença de um outro íon metálico *j*, em comparação a quando *i* se encontra só, em solução aquosa ($Q_{\text{exp multi}} / Q_{\text{exp mono}}$). Assim (Ramos *et al.*, 2015; Ronda *et al.*, 2013):

- Quando $Q_{\text{exp multi}} / Q_{\text{exp mono}} > 1$, a adsorção de espécies *i* é promovida pela presença das espécies *j*.
- Quando $Q_{\text{exp multi}} / Q_{\text{exp mono}} = 1$, não há qualquer interação líquida apreciável entre *i* e *j*.
- Quando $Q_{\text{exp multi}} / Q_{\text{exp mono}} < 1$, a adsorção de espécies *i* é suprimida pela presença do espécies *j*.

No presente trabalho as relações $Q_{\text{exp multi}} / Q_{\text{exp mono}}$ para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} são dados na Tabela 26. Pode-se ver que para todos os íons metálicos estudados, a adsorção é suprimida pela presença dos demais íons. Contudo, dentre os íons estudados, o íon Pb^{2+} foi o que apresentou a menor supressão, apresentando a maior capacidade em meio multielementar, como foi discutido anteriormente. Já o íon Zn^{2+} , foi o que apresentou a maior supressão na presença dos demais íons. A relação $Q_{\text{exp multi}} / Q_{\text{exp mono}}$ seguiu a seguinte ordem: Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} . Esses dados estão de acordo com as constantes de Langmuir (K_L) observados na Tabela 27. Esse parâmetro, K_L , está relacionado com as constantes cinéticas de adsorção e dessorção que ocorrem entre íon e superfície. Assim, quanto maior o valor de K_L , pode-se inferir que maior a taxa de reação, ou seja, maior a interação adsorvato/adsorvente, justificando portanto a ordem de supressão apresentada anteriormente. É interessante citar também que, apesar dos baixos valores de capacidade de adsorção, o íon níquel foi favorecido pela presença dos outros íons. Ramos *et al.* (2015), estudando a remoção em sistema mono e bielelementar dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} por bagaço de cana de açúcar modificado com anidrido trimetílico, reportaram que a adsorção de Co^{2+} e Ni^{2+} é suprimido na presença de Cu^{2+} , enquanto a adsorção de Ni^{2+} é favorecida na presença de Co^{2+} .

Modelagens utilizando equações de isotermas de adsorção podem ser aplicados aos dados experimentais com a finalidade de descrever as características do equilíbrio e de se obter parâmetros como a capacidade máxima de adsorção dentre outras informações. Neste trabalho, foram utilizados os modelos teóricos de Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 3) para descrever os dados experimentais dos sistemas monoelementares. A Figura 37 e a Tabela 27 apresentam os resultados da modelagem aplicada aos dados através de análise de regressão não-linear.

Pode ser visto pela Tabela 27 que os dados se ajustaram bem a ambos os modelos utilizados, para todos os íons estudados. Os valores de R^2 se aproximaram da unidade e os valores de erro (SQE) de ajuste do modelo foram bem baixos. De acordo com literatura, o modelo de Langmuir apresenta os seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. O modelo de Freundlich assume adsorção sobre uma superfície heterogênea com uma distribuição não uniforme de calor sobre a superfície do adsorvente e pode ser aplicado a sistemas não ideais e adsorção em multicamada. Na verdade, a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico, apresenta diversos grupos funcionais na superfície do material, como foi discutido nas análises de caracterização do material adsorvente modificado (seção 5.2). Grupos carboxílicos, carbonílicos e fenólicos, principalmente os oriundos da modificação, conferem à superfície do biossorvente uma heterogeneidade, caracterizando uma adsorção ajustada ao modelo de Freundlich. Contudo, a utilização das constantes de Langmuir e capacidade máxima de adsorção são essenciais para fins de comparação do desempenho do biossorvente (RAMOS *et al.*, 2015).

Ainda em relação à equação de Freundlich, por considerar que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, a mesma não impõe qualquer limite ao valor de q , isto é, o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De acordo com Cooney (1999), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quando o valor n for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (NASCIMENTO *et*

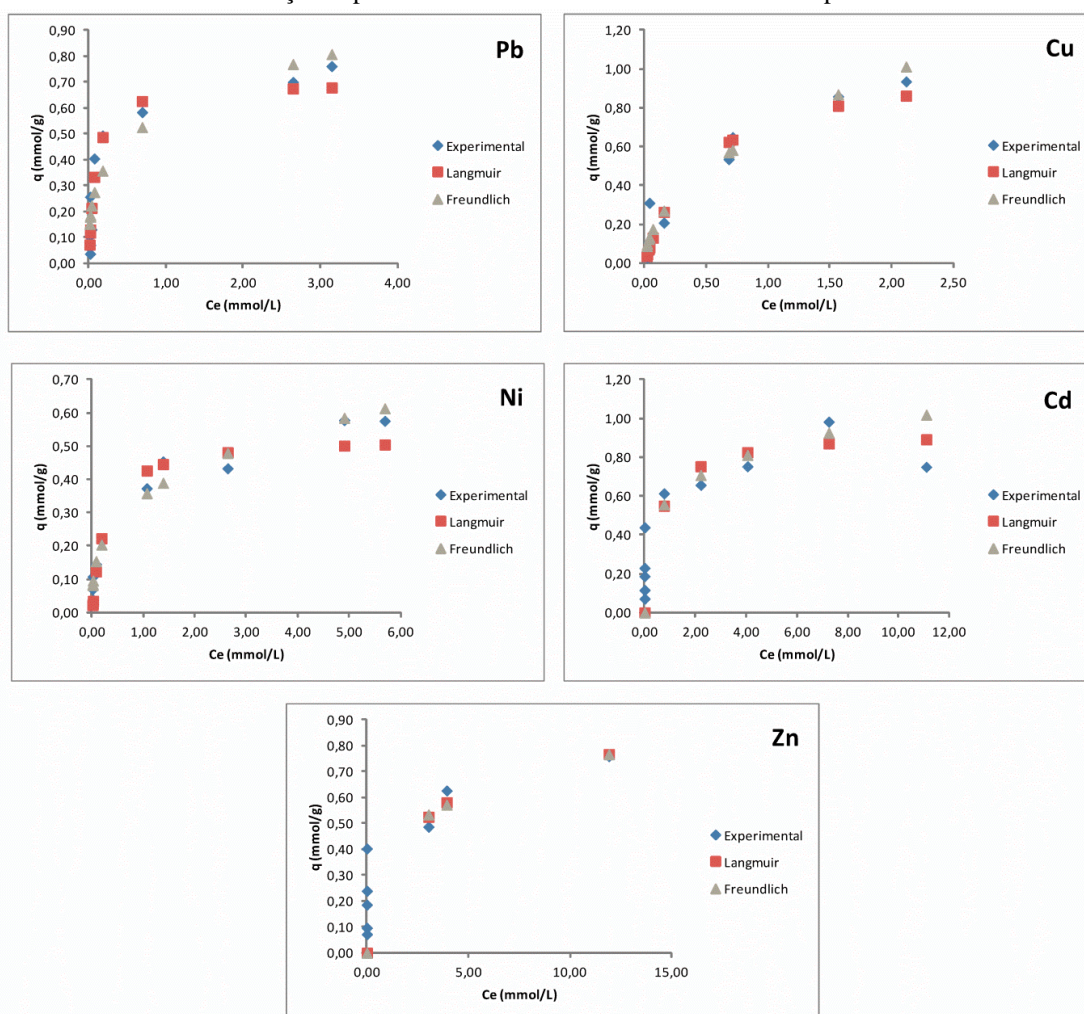
al., 2014). No presente trabalho, os valores de n foram maiores que 1, indicando portanto uma interação forte entre adsorvato e adsorvente. Contudo, os valores ficaram mais próximos de 1 do que de 10. Segundo Ramos *et al.* (2015), quando os valores de n ficam razoavelmente próximos da unidade, isso indica que o sistema é mais “Langmuriiano” do que “Freundlichiano”.

Tabela 27 - Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos e dados experimentais de isotermas de adsorção em sistemas monoelementar e multielementar.

		Pb²⁺	Cu²⁺	Cd²⁺	Ni²⁺	Zn²⁺
	Q_{exp (mono)}	0,76	0,94	0,75	0,58	0,76
Langmuir	Q_{Max}	0,69	1,05	0,93	0,53	0,91
	K_L	13,32	2,15	1,88	4,00	0,45
	R²	0,99	1,00	0,97	0,99	0,98
	SQE	0,04	0,07	0,33	0,02	0,03
Freundlich	N	3,54	1,98	4,43	3,12	3,78
	K_f	0,58	0,69	0,59	0,35	0,40
	R²	0,97	1,00	0,97	1,00	0,98
	SQE	0,09	0,05	0,31	0,01	0,27

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 37 – Isotermas de Adsorção experimentais e teóricas em sistema monocomponente.

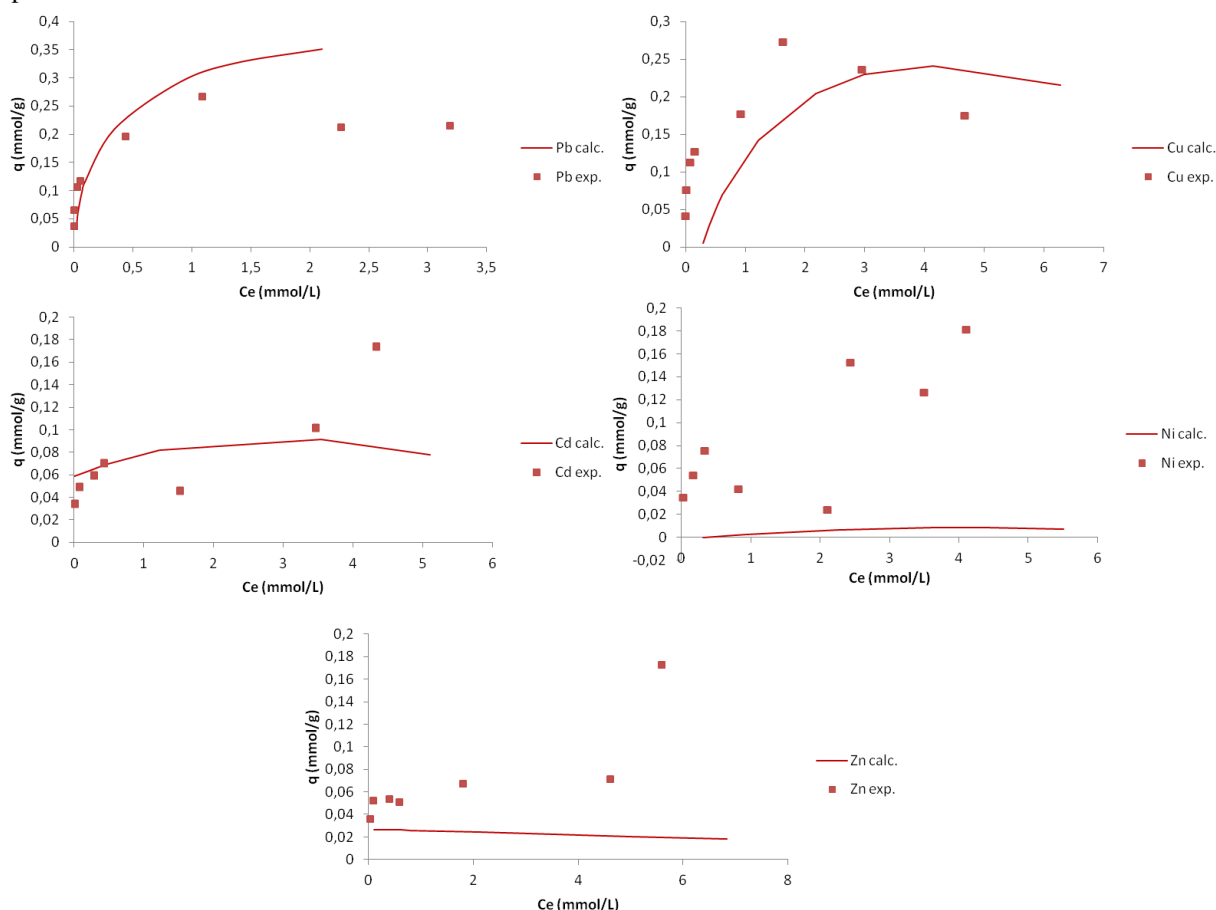


Fonte: Elaborada pela autora.

A fim de verificar o comportamento dos modelos matemáticos obtidos no planejamento experimental para cada íon metálico em sistema multielementar, os valores de C_e e q foram calculados utilizando esses modelos (seções 5.4.1, 5.4.2, 5.4.3) para as mesmas condições experimentais utilizadas nas isotermas de adsorção em sistema multielementar e comparados aos dados experimentais, como pode ser visto na Figura 38. Pode ser observado que os dados calculados se aproximaram bem dos dados experimentais para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , principalmente em baixas concentrações. Para os íons Cu^{2+} , os dados de C_e foram superestimados enquanto os dados de q foram subestimados, contudo, observa-se que ambos os gráficos relativos a esse íon mostram a mesma tendência. Com relação aos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} apresentaram isotermas calculadas bastante subestimadas em relação às isotermas experimentais, corroborando com os dados discutidos ao longo do trabalho dos efeitos de competição sofridos principalmente por esses dois metais. Assim, esses resultados mostram a

importância e utilidade do planejamento experimental como ferramenta na modelagem e predição de dados em sistemas de adsorção. Não há dados na literatura que tenham realizado o mesmo estudo para fins de comparação.

Figura 38 – Isotermas de Adsorção experimentais e calculadas pelos modelos obtidos no planejamento experimental.

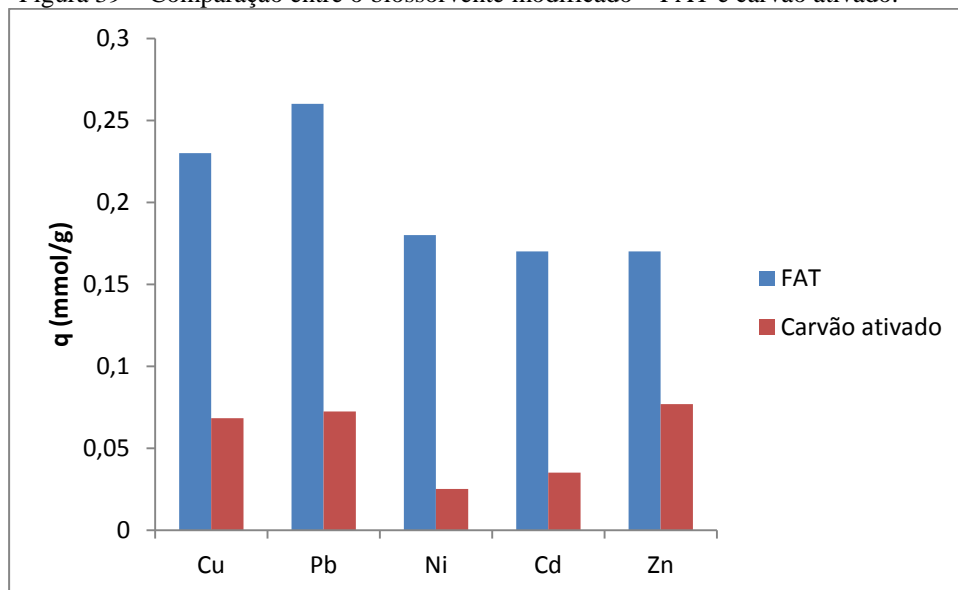


Fonte: Elaborada pela autora.

5.8 Comparação com carvão ativado

A performance do adsorvente desenvolvido foi comparada com o carvão ativado comercial, adsorvente bastante utilizado em estações de tratamento de água e esgotos. É possível observar pela Figura 39 que para todos os íons o material estudado no presente trabalho apresentou capacidades de adsorção bastante superiores ao carvão ativado utilizado comercialmente. Os aumentos percentuais (%) nas capacidades de adsorção da vagem modificada com ácido tânico em relação ao carvão ativado foram de 70, 72, 86, 79 e 54 % para os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} . Esses resultados mostram a vantagem do uso de biossorventes em relação aos adsorventes comerciais.

Figura 39 – Comparação entre o biossorvente modificado – FAT e carvão ativado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Uma comparação entre diferentes adsorventes publicados na literatura e o material desenvolvido no presente trabalho é apresentada na Tabela 28. Pode-se observar que os materiais utilizados nesse trabalho são potenciais adsorventes quando comparados à capacidade de adsorção de outros adsorventes apresentados. É importante ressaltar que apesar de alguns trabalhos reportados na literatura apresentarem adsorventes com capacidade de adsorção superior à encontrada no presente trabalho, os mesmos trabalham em condições diferentes a do presente trabalho, o que pode favorecer um aumento na capacidade de adsorção.

Tabela 28 - Comparação da capacidade de adsorção do FAT e de vários adsorventes.

Material	Agente Modificante	pH	q (mmol / g)					Referência
			Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	
Vagem seca de feijão	Ácido tânico	4,0	0,76	0,94	0,75	0,58	0,76	Presente estudo
Cana de açúcar	Anidrido ftálico	5,5-5,75	-	0,93	-	0,93	-	Ramos <i>et al.</i> , 2016
Cana de açúcar	Anidrido trimetílico	5,5-5,75		1,19		1,56		Ramos <i>et al.</i> , 2015
Casca de amêndoa	-	5,0	0,12	0,16	-	-	-	Ronda <i>et al.</i> , 2013
Fibra de tururi	NaOH	5,5	1,67	0,11	1,40	0,83	-	Melo <i>et al.</i> , 2014
Cinza de palha de cevada	-	6,5	-	0,158	0,02	0,137	-	Arshadi; Amiri; Mousavi, 2014
Palha de Arroz		6,0	0,112	0,09	-	-	-	Soetaredjo <i>et al.</i> , 2013
Sabugo de milho + resíduos de chá + serragem		5,5	0,45	0,66	0,37	-	0,45	Abdolali <i>et al.</i> , 2014
<i>Moringa oleifera</i>	Carvão ativado com ácido fosfórico	6,0		0,18	-	0,33	0,27	Kalavathy; Miranda, 2010

Fonte: Elaborada pela autora.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível verificar a influencia das variáveis pH ou massa de adsorvente, temperatura e concentração inicial do agente modificante no processo de modificação da vagem seca do feijão. A variável pH apresentou efeito significativo e negativo para a modificação com ácido tânico e poliacrílico. A variável temperatura apresentou efeito negativo e significativo apenas no processo de modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida. O efeito da variável concentração inicial foi significativo e positivo apenas para a modificação com ácido poliacrílico. A partir desse estudo as condições de modificação para cada ácido foram determinadas.

Foi possível verificar os efeitos das modificações realizadas através das técnicas de Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Fluorescência de Raio-X, Análises termogravimétricas e Potencial de Carga Zero observando-se diferenças em cada material modificado. Os resultados mostraram que a fração lipídica solúvel foi removida após o tratamento alcalino, melhorando a disponibilidade dos sítios adsorventes. A estabilidade térmica até cerca de 200 °C dos materiais oriundos das três modificações foram consideradas satisfatórias. Praticamente não ocorreram alterações morfológicas nos três materiais. Os potenciais de carga zero encontrados foram 2,91, 3,41 e 3,59 para FAT, FPACRIL e FPAA, respectivamente.

O planejamento fatorial fração meia permitiu a seleção das variáveis mais significativas no processo de adsorção dos íons metálicos estudados, sendo elas: pH, massa e concentração inicial dos íons metálicos. As variáveis temperatura e agitação praticamente não resultaram em aumento nas capacidades de adsorção, sendo portanto fixadas em 30 °C e 200 rpm, respectivamente.

Na etapa de otimização, o pH: 3,5; massa de adsorvente: 200 mg e Concentração Inicial: 4,5 mM foram encontradas como condições ótimas para a remoção de todos os íons metálicos estudados. Foi possível realizar a construção de modelos com a finalidade de prever a capacidade de remoção do material em determinadas condições. Apesar dos baixos coeficientes de determinação, a relação entre os valores preditos e experimentais apresentaram-se estatisticamente iguais, com exceção dos íons Cu^{2+} no material modificado com ácido tânico.

O estudo da granulometria mostrou que a maior faixa granulométrica estudada (35 – 60 mesh) apresentou as maiores capacidades de adsorção.

Dentre os três materiais modificados estudados, a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico foi o material que apresentou melhor performance diante das outras modificações, alcançando a capacidade de adsorção de 1 mmol g^{-1} em meio multielementar.

Nos estudos de cinética de adsorção, foi possível verificar que o equilíbrio foi atingido em 2 horas para concentrações mais elevadas (4,5 mM) e 30 min em concentrações mais baixas (0,3 mM). Os dados se ajustaram melhor aos modelos de pseudo-segunda ordem. O mecanismo de difusão não foi a etapa limitante do processo, portanto outros mecanismos devem estar envolvidos no processo de adsorção.

Nos estudos de isotermas de adsorção, as capacidades de adsorção em meio monoelementar foram maiores que em meio multielementar, sugerindo um efeito de competição fortíssimo na remoção dos íons metálicos pela vagem seca do feijão modificada com ácido tânico. As capacidades de adsorção (mmol g^{-1}) em sistema monoelementar e multielementar seguiram a seguinte ordem $\text{Cu} (0,94) > \text{Pb} (0,76) = \text{Zn}(0,76) > \text{Cd} (0,75) > \text{Ni} (0,58)$ e $\text{Pb} (0,26) > \text{Cu} (0,23) > \text{Ni} (0,18), > \text{Zn}(0,17) = \text{Cd} (0,17)$ respectivamente. Os dados se ajustaram tanto ao modelo de Langmuir quanto ao modelo de Freundlich, contudo, os valores de n próximos a 1 sugerem mais um sistema ajustado ao modelo de Langmuir.

O material modificado com ácido tânico foi comparado ao carvão ativado comercial e apresentou capacidade de adsorção 75% maior, mostrando portanto o potencial do material adsorvente obtido no presente estudo para a remoção de íons metálicos em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

ABDOLALI, A.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; LEE, D.J.; TUNG, K.L.; WANG, X.C. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 160, 98–106, 2014.

AGUIAR PALERMO, M. R. M.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1554, 2002.

AKAR, T.; KAYNAK, Z.; ULUSOY, S.; YUVACI, D.; OZSARI, G.; AKAR, S. T. Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 30, p. 1134-1141, 2009.

ANDRADE JÚNIOR, A. S.; DOS SANTOS, A. A.; SOBRINHO, C. A.; BASTOS, E. A.; MELO, F. B.; VIANA, F. M. P.; FREIRE FILHO, F. R.; CARNEIRO, J. S.; ROCHA, M. M.; CARDOSO, M. J.; DA SILVA, P. H. S.; RIBEIRO, V. Q. **Cultivo do feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp)** em Sistemas de Produção 2. Teresina : Embrapa Meio-Norte, 2002. 108 p. : il. ; 21 cm. - (Embrapa Meio-Norte. Sistemas de Produção : 2).

ARSHADI, M.; AMIRI, M. J.; MOUSAVI, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. **Water Research and Industry**, v. 6, p. 1-17, 2014.

ATKINS, P; JONES L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ed. Porto Alegre : Bookman, 2012.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ed. Porto Alegre : Bookman, 2002.

BARRETO, A. C. H. 2009. **Modificações Químicas em Fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na biossorção de metais**. Dissertação (Mestrado em Química – Área de concentração: Química Inorgânica) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4ed. Porto Alegre : Bookman, 2010, 413 p.

BRASIL, Lei Nº 11.762, de 1º de agosto de 2008. Fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares edá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF,

04 ago. 2008. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2008/lei/111762.htm>. Acesso em 28 dez. 2015.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 15. julho 2015.

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BRUM, S. S.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; BIANCHI, M. L.; GUERREIRO, M. C. DE OLIVEIRA, L. K.; CARVALHO, K. T. G. Síntese de Acetato de Celulose a partir da Palha de Feijão Utilizando *N*-bromossuccinimida (NBS) como Catalisador. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 447-452, 2012.

BURGESS, J. **Metal ions in solution**. Ellis Horwood Series in Chemical Science, Inglaterra : Ellis Horwood, 1978.

CARMONA, M. E. R.; DA SILVA, M. A. P.; LEITE, S. G. F. Biosorption of chromium using factorial experimental design. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 779–788, 2005.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Boca Raton, Florida : CRC Press, 1999.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DUFFUS, J. H. “Heavy Metals” – A meaningless term? **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, 793 – 807, 2002.

ELDRIDGE, D. S.; CRAWFORD, R. J.; HARDING, I. H. The role of metal ion-ligand interactions during divalent metal ion adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 20–26, 2015.

EVERT, R. F. **Esau’s Plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body : their structure, function, and development**. 3ed. John Wiley & Sons, Inc, 2007.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5043–5053, 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J.; JUA, Y.; INDRASWATIB, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v.7, p. 79-84, 2009.

GÓMEZ, D. N. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 2014.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2014.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. **Toxic effects of metals**. 6th ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter 23, p. 811 – 867, 2001.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil, 2007.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. **Water Research**, v. 43, p. 4479 – 4488, 2009a.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p. 142–149, 2009b.

HASAN, S.H.; SRIVASTAVAA, P.; TALAT, M. Biosorption of Pb(II) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1155–1162, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451 – 465, 1999.

HON, DAVID N.-S. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York : CRC Press, 1995.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste Management**, v.22, p. 471-480, 2002.

JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1291-1297, 2007.

KALAVATHY, M. H.; MIRANDA, L. R. Moringa oleifera —A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 188–199, 2010.

KIM, J W.; SOHN, M. H.; KIM, D. S.; SOHN, S. M.; KNOW, Y. S. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. **Journal Hazardous Materials**, B85, p. 301-315, 2001.

KOTRBA P.; MACKOVA, M.; MACEK T. **Microbial Biosorption of Metals**. Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, 1361–1403, 1918.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4ed, São Paulo : Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LEMOS, J. L. S.; CARLOS, M. C.; FARIAS, Y. P. T. M. M.; SANTOS, R. L. C. **Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados**. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro : LTC, 2014.

LEUSCH, A.; VOLESKY, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. *Journal of Biotechnology*, v.43, p. 1 – 10, 1995.

LIMA, A. A. F. **Respostas fisiológicas de cultivares de feijão [*phaseolus vulgaris* L. e *vigna unguiculata* (L.) walph.] submetidas à deficiência hídrica uma alternativa para a agricultura familiar do semi-árido sergipano**. 2008. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2008.

LIU, C., BAI, R., & SAN LY, Q. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms. **Water Research**, v. 42(6), p. 1511-1522, 2008.

MAO, J.; WON, S. W.; YUN, Y. S. Development of Poly(acrylic acid)-Modified Bacterial Biomass As a High-Performance Biosorbent for Removal of Cd(II) from Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6446–6452, 2013.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum Maringá**, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

MATOS, A. T. Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais. Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, 2005. Disponível em:

<<http://www.ufv.br/dec/simea/apresentacoes/CursoMatosFEAM2005.pdf>> Acessado em 05 de agosto de 2009.

MEDEIROS, T. C. **Adsorção de cromo no pseudo fruto do cajueiro: desenvolvimento de metodologia de tratamento de resíduos laboratoriais e otimização por planejamento fatorial**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Ceará, Brasil, 2013.

MELO, D. Q.; SOUSA NETO, V. O.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L.; GOMES, E. C. C.; RAULINO, G. S. C.; LONGUINOTTI, E.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, 798–806, 2013.

MELO, D. Q.; SOUSA NETO, V. O.; BARROS, F. C. F.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43286, 2016. doi: 10.1002/app.43286.

MELO, D. Q.; VIDAL, C. B.; DA SILVA, A. L.; TEIXEIRA, R. N. P.; RAULINO, G. S. R.; MEDEIROS, FECHINE, P. B. A.; T. C.; MAZZETO, S. E.; DE KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Removal of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+} ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40883, 2014, doi: 10.1002/app.40883.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do Delineamento Composto Central em experimentos com alto coeficiente de variação**. 2012. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2012.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2004.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008 Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2008.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 5ed. Rio de Janeiro: Abes, 2012.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} . **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 369 – 377, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, p.1319-1322, 2005.

OLIVEIRA, M. V. C.; CARVALHO, A. R. **Princípios Básicos de Saneamento do Meio**. 9ed. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2003.

OLIVEIRA, R. M. **Estudo térmico e oxidativo em diferentes matrizes de biodiesel com adição de antioxidantes**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil, 2012.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução**. 2000. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2000.

OZCAN, AS. , TUNALI,S., AKAR, T., AND OZCAN , A. Biosorption of lead (II) Ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L.: Estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters,” **Desalination**, v. 244, p .188 – 198, 2009.

PARKA, J.; WONA, S. W.; MAOB, J.; KWAKB, I. S., YUN, Y. S. Recovery of Pd(II) from hydrochloric solution using polyallylamine hydrochloride-modified Escherichia coli biomass. **Journal of Hazardous Materials**. v.181, p. 794–800, 2010.

PARK, J-H. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**. 142, 77–83, 2016.

PASTORE, T. C. M.; OLIVEIRA, C. C. K.; RUBIM, J. C.; SANTOS, K. O. Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, No. 8, p. 2071-2075, 2008.

PAULA, L. E. R. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, Brasil. 2010.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed., São Paulo : Cengage Learning, 2010.

PERÁZIO, B. A. A. **Efeitos dos pontos axiais e centrais sobre a eficiência do delineamento composto central**. 2010. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Minas Gerais, Brasil. 2010.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 380 – 387, 2006.

RAMOS, S. N. C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; GONCALVES, F. J.; GIL, L. F. DE FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II),copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a newcarboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 357–371, 2015.

RAMOS, S. N. C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; F. J.; GIL, R. P.; GURGEL, L. V. A. Removal of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: Mono- and multicomponent adsorption in batch mode. **Industrial Crops and Products**, v. 79, p. 116-130, 2016.

RAULINO, G.S.C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca do coco verde**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2011.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofeólica**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências Físico - Química) Instituto de Química de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2006.

REDDY, D. H. K.; SESHAIHA, K.; REDDY, A. V. R.; LEE, S. M. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 1077, 2012.

RODRIGUES, M. A.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2 ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, Editora Cárita., 2009.

RONDA, A., MARTIN-LARA, M.A., DIONISIO, E., BLAZQUEZ, G., CALERO, M., Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 466-473, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 464 p. 1984.

SAFA, Y.; BHATTI, H. N. Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 35-41, 2011.

SALIBA, R.; GAUTHIER, H.; GAUTHIER, R. Adsorption of Heavy Metal Ions on Virgin and Chemically-modified Lignocellulosic Materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 23, No. 4, 2005.

SEMACE Secretaria de Meio Ambiente do Ceará. Portaria 154, de 22/07/2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Disponível

em:<http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95> Acesso em 21/12/2015.

SETYONO, D.; VALIYAVEETIL S. Functionalized paper—A readily accessible adsorbent for removal of dissolved heavy metal salts and nanoparticles from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 120-128, 2016.

SILVA, O. F.; WANDER, A. E. **O Feijão-Comum no Brasil: Passado, Presente e Futuro** Documentos, 287, Santo Antônio de Goiás : Embrapa Arroz e Feijão, 63 p., 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ed. Rio de Janeiro : LTC, 490 p. 2007.

SINGH, K. K.; HASAN, S. H.; RASTOGI, R. J. HAZARD. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish. **Journal of Hazardous Materials**, A121, p.51-58, 2005.

SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; KI, O. L.; ISMADJI, S. Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 137–148, 2013.

SONG, M. H.; WONB, S. W.; YUN, Y. S. Decarboxylated polyethylenimine-modified bacterial biosorbent for Ru biosorption from Ru-bearing acetic acid wastewater. *Chemical Engineering Journal*., v. 230,p. 303–307, 2013.

SOUSA NETO V.O.; CARVALHO, T.V.; HONORATO, S.B.; GOMES, C.L.; BARROS, F.C.F.; ARAÚJO-SILVA, M.A.; FREIRE, P.T.C.; NASCIMENTO, R.F. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: Kinetics and adsorption equilibrium. **BioResources**, v 7, p. 1504, 2012.

SOUSA NETO, V. O. ; RAULINO, G. S. C.; FREIRE, P. T. C.; ARAUJO-SILVA, M. A.; NASCIMENTO, R. F. **Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions for Wastewater Treatment**. In: Mu Naushad., Zeid A. Al-Othman.. (Org.). *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*. 1ed. Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, v. 1, p. 145-182, 2013.

SOUSA NETO, V.O.; MELO, D. Q.; DE OLIVEIRA, T. C.; TEIXEIRA, R. N. P.; SILVA, M. A. A.; NASCIMENTO, R. F. Evaluation of new chemically modified coconut shell adsorbents with tannic acid for Cu (II) removal from wastewater. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 131, p. 40744, 2014.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2007.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casaca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, p. 1153 – 1157, 2007.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2ed. São Paulo: Pearson, 2009.

SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D., MISHRA, I.M. Modelling individual and competitive adsorption of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from aqueous solution onto bagasse fly ash. **Separation Science and Technology**, v. 41, p. 2685–2710, 2006.

SRIVASTAVA, V.C; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Multicomponent Adsorption Study of Metal Ions onto Bagasse Flys Ash Using Taguchi's Design of Experimental Methodology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5697-5706, 2007.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource technology**, v. 99, p. 6017 – 6027, 2008

TAN, G.; XIAO, D. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1359-1363, 2009.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidade e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluente de laboratório. **Analytica**, v. 2, p. 25 – 31, 2003a.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987 – 995, 2003b.

TEIXEIRA, R. N. P. **Remoção de cu(ii), ni(ii), cd(ii) e pb(ii) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eletro-flotação-coagulação**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2015.

TRINDADE, W. G. ; HOAREAU, W.; MEGGIATO, J. D.; RAZERA, I. A.; CASTELLAN, A. ; FROLLINI, E. Thermoset matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485-2496, 2005.

TUNALI S, OZCAN A, KAYNAK Z, OZCAN AS, AKAR T. Utilization of the *Phaseolus vulgaris* L. Waste biomass for decolorization of the textile dye Acid Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 42(5), p. 591-600, 2007.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; AYGÜN, Ş. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 47, p. 113–118, 2006.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; ÇAY, S.; ÖZKAN, Y. Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption. **Separation and Purification Technology**. v. 44, p. 11–17, 2005.

VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. **Chemical Communications**, v. 17, p. 1980-1981, 2002.

VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H.; PAVLICK, A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*. v. 43, p. 200, 2013.

VIDAL, C. B. **Remoção de BTEX em solução aquosa por adsorção usando zeólita sintética modificada**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2011.

VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; DA LUZ, A. D.; DA LUZ, C.; NASCIMENTO, R. F. Multielement adsorption of metal ions using Tururi fibers (*Manicaria Saccifera*): experiments, mathematical modeling and numerical simulation **Desalination and Water Treatment**. 2015, In press, DOI:10.1080/19443994.2015.1025441

VIEIRA, R. H. S. F.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**, v. 3:p. 17–24, 2000.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, p. 235 – 250, 1995.

WAN NGAH, W. S.; 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.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963.

APÊNDICE A – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento da modificação com ácido tânico

Analysis of Variance for Pb

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,000200931	1	0,000200931	5,94	0,0314
B:Temperatura	0,0000288906	1	0,0000288906	0,85	0,3738
C:Conc_Inicil	0,000149451	1	0,000149451	4,41	0,0574
AB	0,0000907256	1	0,0000907256	2,68	0,1276
AC	0,000192516	1	0,000192516	5,69	0,0345
BC	0,0000558756	1	0,0000558756	1,65	0,2231
blocks	0,0000963605	1	0,0000963605	2,85	0,1174
Total error	0,000406248	12	0,000033854		
Total (corr.)	0,001221	19			

R-squared = **66,7282** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = **51,3719** percent

Standard Error of Est. = **0,00581842**

Mean absolute error = **0,00307625**

Analysis of Variance for Cu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,0000034225	1	0,0000034225	0,61	0,4487
B:Temperatura	3,025E-7	1	3,025E-7	0,05	0,8198
C:Conc_Inicil	0,0000801025	1	0,0000801025	14,36	0,0026
AB	3,025E-7	1	3,025E-7	0,05	0,8198
AC	0,0000555025	1	0,0000555025	9,95	0,0083
BC	6,25E-8	1	6,25E-8	0,01	0,9175
blocks	0,0000014045	1	0,0000014045	0,25	0,6249
Total error	0,00006695	12	0,00000557917		
Total (corr.)	0,000208049	19			

R-squared = **67,8202** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = **52,9679** percent

Standard Error of Est. = **0,00236203**

Mean absolute error = **0,001304**

Analysis of Variance for Ni

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,000378303	1	0,000378303	18,59	0,0010
B:Temperatura	0,0000235225	1	0,0000235225	1,16	0,3034
C:Conc_Inicil	0,0000225625	1	0,0000225625	1,11	0,3131
AB	0,00001225	1	0,00001225	0,60	0,4528
AC	0,00000841	1	0,00000841	0,41	0,5324
BC	0,000004	1	0,000004	0,20	0,6654
blocks	0,0000722	1	0,0000722	3,55	0,0841
Total error	0,000244183	12	0,0000203485		
Total (corr.)	0,00076543	19			

R-squared = **68,0987** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = **53,375** percent

Standard Error of Est. = **0,00451094**

Mean absolute error = **0,002745**

Analysis of Variance for Cd

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00173056	1	0,00173056	19,76	0,0008
B:Temperatura	0,0000021025	1	0,0000021025	0,02	0,8794
C:Conc_Inicil	0,0000342225	1	0,0000342225	0,39	0,5436
AB	1,E-8	1	1,E-8	0,00	0,9917
AC	0,00000676	1	0,00000676	0,08	0,7859
BC	0,0000207025	1	0,0000207025	0,24	0,6356
blocks	3,38E-7	1	3,38E-7	0,00	0,9515
Total error	0,00105099	12	0,0000875829		
Total (corr.)	0,00284569	19			

R-squared = **63,0671** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = **46,0212** percent

Standard Error of Est. = **0,00935857**

Mean absolute error = **0,00545325**

Analysis of Variance for Zn

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,000324	1	0,000324	7,47	0,0182
B:Temperatura	0,00000784	1	0,00000784	0,18	0,6783
C:Conc_Inicil	0,0000245025	1	0,0000245025	0,56	0,4668
AB	0,00006724	1	0,00006724	1,55	0,2369
AC	0,0000172225	1	0,0000172225	0,40	0,5404
BC	0,0000648025	1	0,0000648025	1,49	0,2451
Blocks	0,000029768	1	0,000029768	0,69	0,4236
Total error	0,000520506	12	0,0000433755		
Total (corr.)	0,00105588	19			

R-squared = **50,7041** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = **27,9522** percent

Standard Error of Est. = **0,00658601**

Mean absolute error = **0,00352275**

Analysis of Variance for q total

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00393756	1	0,00393756	9,59	0,0093
B:Temperatura	0,0000455625	1	0,0000455625	0,11	0,7448
C:Conc_Inicil	0,000689062	1	0,000689062	1,68	0,2196
AB	0,000473062	1	0,000473062	1,15	0,3043
AC	0,000637563	1	0,000637563	1,55	0,2366
BC	0,000473062	1	0,000473062	1,15	0,3043
Blocks	0,0000128	1	0,0000128	0,03	0,8628
Total error	0,00492932	12	0,000410777		
Total (corr.)	0,011198	19			

R-squared = **55,9803** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = **35,6635** percent

Standard Error of Est. = **0,0202676**

Mean absolute error = **0,0123825**

APÊNDICE B – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento da modificação com ácido poliacrílico

Analysis of Variance for Pb

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	6,80625E-7	1	6,80625E-7	0,79	0,3926
B:Temperatura	3,90625E-7	1	3,90625E-7	0,45	0,5144
C:Conc_Inicial	0,00000138062	1	0,00000138062	1,60	0,2305
AB	5,625E-9	1	5,625E-9	0,01	0,9371
AC	1,5625E-8	1	1,5625E-8	0,02	0,8953
BC	6,25E-10	1	6,25E-10	0,00	0,9790
blocks	6,125E-7	1	6,125E-7	0,71	0,4166
Total error	0,0000103832	12	8,65271E-7		
Total (corr.)	0,0000134695	19			

R-squared = 22,9129 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 0,0 percent

Standard Error of Est. = 0,000930199

Mean absolute error = 0,00058

Analysis of Variance for Cu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,0000021025	1	0,0000021025	5,39	0,0386
B:Temperatura	6,25E-8	1	6,25E-8	0,16	0,6959
C:Conc_Inicial	0,0000081225	1	0,0000081225	20,83	0,0007
AB	3,6E-7	1	3,6E-7	0,92	0,3556
AC	0,00000169	1	0,00000169	4,33	0,0594
BC	3,6E-7	1	3,6E-7	0,92	0,3556
blocks	0,0000066125	1	0,0000066125	16,96	0,0014
Total error	0,0000046795	12	3,89958E-7		
Total (corr.)	0,0000239895	19			

R-squared = 80,4935 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 71,4906 percent

Standard Error of Est. = 0,000624466

Mean absolute error = 0,0003895

Analysis of Variance for Ni

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,0000107256	1	0,0000107256	23,46	0,0004
B:Temperatura	0,00000315062	1	0,00000315062	6,89	0,0222
C:Conc_Inicial	0,0000316406	1	0,0000316406	69,22	0,0000
AB	0,00000315062	1	0,00000315062	6,89	0,0222
AC	0,0000117306	1	0,0000117306	25,66	0,0003
BC	7,65625E-7	1	7,65625E-7	1,67	0,2199
blocks	0,0000051005	1	0,0000051005	11,16	0,0059
Total error	0,00000548525	12	4,57104E-7		
Total (corr.)	0,0000717495	19			

R-squared = 92,355 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 88,8265 percent

Standard Error of Est. = 0,000676095

Mean absolute error = 0,00040225

Analysis of Variance for Cd

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,0000459006	1	0,0000459006	11,14	0,0059
B:Temperatura	0,00000663062	1	0,00000663062	1,61	0,2287
C:Conc_Inicial	0,000141016	1	0,000141016	34,21	0,0001
AB	0,00000517563	1	0,00000517563	1,26	0,2844
AC	0,0000228006	1	0,0000228006	5,53	0,0366
BC	0,00000175563	1	0,00000175563	0,43	0,5263
blocks	0,0000018	1	0,0000018	0,44	0,5212
Total error	0,0000494592	12	0,0000041216		
Total (corr.)	0,000274538	19			

R-squared = 81,9846 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 73,6697 percent

Standard Error of Est. = 0,00203017

Mean absolute error = 0,00130625

Analysis of Variance for Zn

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,0000158006	1	0,0000158006	3,97	0,0696
B:Temperatura	0,00000248063	1	0,00000248063	0,62	0,4452
C:Conc_Inicial	0,0000752556	1	0,0000752556	18,91	0,0009
AB	0,00000715562	1	0,00000715562	1,80	0,2048
AC	0,00000138062	1	0,00000138062	0,35	0,5668
BC	5,0625E-8	1	5,0625E-8	0,01	0,9121
Blocks	0,000020808	1	0,000020808	5,23	0,0412
Total error	0,0000477663	12	0,00000398052		
Total (corr.)	0,000170698	19			

R-squared = 72,0171 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 59,1019 percent

Standard Error of Est. = 0,00199512

Mean absolute error = 0,00121875

Analysis of Variance for q total

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,000203062	1	0,000203062	17,97	0,0012
B:Temperatura	0,0000455625	1	0,0000455625	4,03	0,0677
C:Conc_Inicial	0,000915062	1	0,000915062	80,96	0,0000
AB	0,0000525625	1	0,0000525625	4,65	0,0520
AC	0,000115563	1	0,000115563	10,22	0,0077
BC	0,0000075625	1	0,0000075625	0,67	0,4293
Blocks	0,0001352	1	0,0001352	11,96	0,0047
Total error	0,000135625	12	0,0000113021		
Total (corr.)	0,0016102	19			

R-squared = 91,5771 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 87,6897 percent

Standard Error of Est. = 0,00336186

Mean absolute error = 0,00216

APÊNDICE C – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento da modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida

Analysis of Variance for Pb

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	5,25625E-7	1	5,25625E-7	0,95	0,3479
B:Temperatura	3,90625E-7	1	3,90625E-7	0,71	0,4161
C:Conc_Inicial	1,80625E-7	1	1,80625E-7	0,33	0,5774
AB	0,00000264063	1	0,00000264063	4,80	0,0490
AC	6,25E-10	1	6,25E-10	0,00	0,9737
BC	0,00000315062	1	0,00000315062	5,72	0,0340
blocks	0,0000015125	1	0,0000015125	2,75	0,1234
Total error	0,00000660825	12	5,50687E-7		
Total (corr.)	0,0000150095	19			

R-squared = 55,9729 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 35,6527 percent

Standard Error of Est. = 0,000742083

Mean absolute error = 0,0004985

Analysis of Variance for Cu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	3,0625E-8	1	3,0625E-8	0,07	0,7910
B:Temperatura	0,0000223256	1	0,0000223256	53,54	0,0000
C:Conc_Inicial	5,625E-9	1	5,625E-9	0,01	0,9095
AB	0,00000370563	1	0,00000370563	8,89	0,0115
AC	5,0625E-8	1	5,0625E-8	0,12	0,7336
BC	9,50625E-7	1	9,50625E-7	2,28	0,1570
blocks	1,125E-7	1	1,125E-7	0,27	0,6129
Total error	0,00000500425	12	4,17021E-7		
Total (corr.)	0,0000321855	19			

R-squared = 84,4518 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 77,2758 percent

Standard Error of Est. = 0,000645772

Mean absolute error = 0,000391

Analysis of Variance for Ni

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,00000324	1	0,00000324	0,22	0,6509
B:Temperatura	0,00047961	1	0,00047961	31,88	0,0001
C:Conc_Inicial	0,0000164025	1	0,0000164025	1,09	0,3170
AB	0,00000729	1	0,00000729	0,48	0,4996
AC	1,225E-7	1	1,225E-7	0,01	0,9296
BC	0,0000081225	1	0,0000081225	0,54	0,4766
blocks	0,0000142805	1	0,0000142805	0,95	0,3491
Total error	0,000180521	12	0,0000150435		
Total (corr.)	0,000709589	19			

R-squared = 74,5597 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 62,8181 percent

Standard Error of Est. = 0,00387859

Mean absolute error = 0,0023725

Analysis of Variance for Cd

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,000224251	1	0,000224251	5,89	0,0319
B:Temperatura	0,00158603	1	0,00158603	41,68	0,0000
C:Conc_Inicial	0,0000322056	1	0,0000322056	0,85	0,3757
AB	0,000337641	1	0,000337641	8,87	0,0115
AC	0,0000472656	1	0,0000472656	1,24	0,2869
BC	0,0000200256	1	0,0000200256	0,53	0,4821
blocks	0,000013778	1	0,000013778	0,36	0,5586
Total error	0,000456651	12	0,0000380543		
Total (corr.)	0,00271785	19			

R-squared = 83,1981 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 75,4433 percent

Standard Error of Est. = 0,00616881

Mean absolute error = 0,0033505

Analysis of Variance for Zn

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,00000248062	1	0,00000248062	0,86	0,3722
B:Temperatura	0,000165766	1	0,000165766	57,43	0,0000
C:Conc_Inicial	3,0625E-8	1	3,0625E-8	0,01	0,9197
AB	0,0000213906	1	0,0000213906	7,41	0,0185
AC	3,90625E-7	1	3,90625E-7	0,14	0,7194
BC	3,0625E-8	1	3,0625E-8	0,01	0,9197
Blocks	0,000001922	1	0,000001922	0,67	0,4304
Total error	0,0000346373	12	0,00000288644		
Total (corr.)	0,000226648	19			

R-squared = 84,7176 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 77,6642 percent

Standard Error of Est. = 0,00169895

Mean absolute error = 0,001076

Analysis of Variance for q total

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Massa	0,00030625	1	0,00030625	4,72	0,0505
B:Temperatura	0,0064	1	0,0064	98,71	0,0000
C:Conc_Inicial	0,000009	1	0,000009	0,14	0,7160
AB	0,00087025	1	0,00087025	13,42	0,0032
AC	0,00003025	1	0,00003025	0,47	0,5076
BC	0,000016	1	0,000016	0,25	0,6283
Blocks	2,E-7	1	2,E-7	0,00	0,9566
Total error	0,00077805	12	0,0000648375		
Total (corr.)	0,00841	19			

R-squared = 90,7485 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 86,4786 percent

Standard Error of Est. = 0,00805217

Mean absolute error = 0,00464

APÊNDICE D – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento fração meia – adsorção em batelada – material modificado com ácido tânico

Analysis of Variance for Pb

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,185745	1	0,185745	11,60	0,0039
B:Massa	0,393828	1	0,393828	24,60	0,0002
C:Temperatura	0,0096605	1	0,0096605	0,60	0,4494
D:Agitação	0,00300312	1	0,00300312	0,19	0,6711
E:Concentração Inicial	1,40784	1	1,40784	87,94	0,0000
AB	0,0265651	1	0,0265651	1,66	0,2172
AC	0,0055125	1	0,0055125	0,34	0,5661
AD	0,0133661	1	0,0133661	0,83	0,3753
AE	0,103058	1	0,103058	6,44	0,0228
BC	0,0136125	1	0,0136125	0,85	0,3711
BD	0,00418613	1	0,00418613	0,26	0,6166
BE	0,277512	1	0,277512	17,33	0,0008
CD	0,0041405	1	0,0041405	0,26	0,6185
CE	0,00945313	1	0,00945313	0,59	0,4542
DE	0,0041405	1	0,0041405	0,26	0,6185
blocks	0,0230051	1	0,0230051	1,44	0,2492
Total error	0,240149	15	0,0160099		
Total (corr.)	2,72478	31			

R-squared = 91,1865 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 82,9238 percent

Standard Error of Est. = 0,12653

Mean absolute error = 0,0447344

Analysis of Variance for Cu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,237361	1	0,237361	63,33	0,0000
B:Massa	0,0539561	1	0,0539561	14,40	0,0018
C:Temperatura	0,000722	1	0,000722	0,19	0,6670
D:Agitação	0,000528125	1	0,000528125	0,14	0,7126
E:Concentração Inicial	0,370661	1	0,370661	98,89	0,0000
AB	0,0159311	1	0,0159311	4,25	0,0570
AC	0,00045	1	0,00045	0,12	0,7338
AD	0,000496125	1	0,000496125	0,13	0,7211
AE	0,116162	1	0,116162	30,99	0,0001
BC	0,000465125	1	0,000465125	0,12	0,7295
BD	0,000722	1	0,000722	0,19	0,6670
BE	0,0138611	1	0,0138611	3,70	0,0737
CD	0,000300125	1	0,000300125	0,08	0,7811
CE	0,0008	1	0,0008	0,21	0,6507
DE	0,000276125	1	0,000276125	0,07	0,7898
blocks	0,004418	1	0,004418	1,18	0,2948
Total error	0,056221	15	0,00374807		
Total (corr.)	0,87333	31			

R-squared = 93,5625 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 87,5273 percent

Standard Error of Est. = 0,0612215

Mean absolute error = 0,0255625

Analysis of Variance for Ni

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00222778	1	0,00222778	2,49	0,1354
B:Massa	0,00350703	1	0,00350703	3,92	0,0663
C:Temperatura	0,000148781	1	0,000148781	0,17	0,6892
D:Agitação	0,000586531	1	0,000586531	0,66	0,4307
E:Concentração Inicial	0,000282031	1	0,000282031	0,32	0,5827
AB	0,000108781	1	0,000108781	0,12	0,7321
AC	0,000488281	1	0,000488281	0,55	0,4714
AD	7,8125E-7	1	7,8125E-7	0,00	0,9768
AE	0,00602253	1	0,00602253	6,73	0,0203
BC	0,0000382812	1	0,0000382812	0,04	0,8389
BD	0,000830281	1	0,000830281	0,93	0,3506
BE	0,000536281	1	0,000536281	0,60	0,4508
CD	0,00809628	1	0,00809628	9,05	0,0088
CE	0,0000475312	1	0,0000475312	0,05	0,8208
DE	0,000306281	1	0,000306281	0,34	0,5671
Blocks	0,00398278	1	0,00398278	4,45	0,0521
Total error	0,0134177	15	0,000894515		
Total (corr.)	0,040628	31			

R-squared = 66,9742 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 36,0125 percent

Standard Error of Est. = 0,0299084

Mean absolute error = 0,0137578

Analysis of Variance for Cd

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,000457531	1	0,000457531	0,12	0,7344
B:Massa	0,00652653	1	0,00652653	1,70	0,2114
C:Temperatura	0,0000165313	1	0,0000165313	0,00	0,9485
D:Agitação	0,000552781	1	0,000552781	0,14	0,7093
E:Concentração Inicial	0,0258213	1	0,0258213	6,74	0,0202
AB	0,010915	1	0,010915	2,85	0,1120
AC	0,00106953	1	0,00106953	0,28	0,6049
AD	0,000850781	1	0,000850781	0,22	0,6442
AE	0,00803278	1	0,00803278	2,10	0,1681
BC	0,000488281	1	0,000488281	0,13	0,7260
BD	0,00158203	1	0,00158203	0,41	0,5301
BE	2,8125E-7	1	2,8125E-7	0,00	0,9933
CD	0,033735	1	0,033735	8,81	0,0096
CE	7,8125E-7	1	7,8125E-7	0,00	0,9888
DE	0,000205031	1	0,000205031	0,05	0,8201
blocks	0,013489	1	0,013489	3,52	0,0801
Total error	0,0574405	15	0,00382936		
Total (corr.)	0,161184	31			

R-squared = 64,3634 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 30,954 percent

Standard Error of Est. = 0,0618819

Mean absolute error = 0,0289219

Analysis of Variance for Zn

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00125	1	0,00125	0,60	0,4498
B:Massa	0,005202	1	0,005202	2,51	0,1342
C:Temperatura	0,0004205	1	0,0004205	0,20	0,6591
D:Agitação	0,000190125	1	0,000190125	0,09	0,7663
E:Concentração Inicial	0,00365512	1	0,00365512	1,76	0,2043
AB	0,0003645	1	0,0003645	0,18	0,6811
AC	0,000242	1	0,000242	0,12	0,7375
AD	0,000300125	1	0,000300125	0,14	0,7091
AE	0,0217361	1	0,0217361	10,47	0,0055
BC	0,000288	1	0,000288	0,14	0,7147
BD	0,000300125	1	0,000300125	0,14	0,7091
BE	0,000036125	1	0,000036125	0,02	0,8968
CD	0,00945312	1	0,00945312	4,55	0,0497
CE	0,000351125	1	0,000351125	0,17	0,6867
DE	0,0002	1	0,0002	0,10	0,7605
blocks	0,0098	1	0,0098	4,72	0,0462
Total error	0,031133	15	0,00207553		
Total (corr.)	0,084922	31			

R-squared = 63,3393 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 28,9699 percent

Standard Error of Est. = 0,045558

Mean absolute error = 0,0229375

APÊNDICE E – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento fração meia – adsorção em batelada – material modificado com ácido poliacrílico

Analysis of Variance for Pb

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,059168	1	0,059168	20,02	0,0004
B:Massa	0,508032	1	0,508032	171,85	0,0000
C:Temperatura	0,000253125	1	0,000253125	0,09	0,7738
D:Agitação	0,000578	1	0,000578	0,20	0,6647
E:Concentração Inicial	1,284	1	1,284	434,35	0,0000
AB	0,0088445	1	0,0088445	2,99	0,1042
AC	0,000136125	1	0,000136125	0,05	0,8330
AD	0,000392	1	0,000392	0,13	0,7208
AE	0,0173911	1	0,0173911	5,88	0,0284
BC	0,000325125	1	0,000325125	0,11	0,7448
BD	0,000288	1	0,000288	0,10	0,7592
BE	0,365085	1	0,365085	123,50	0,0000
CD	0,000028125	1	0,000028125	0,01	0,9236
CE	0,000338	1	0,000338	0,11	0,7399
DE	0,000378125	1	0,000378125	0,13	0,7256
blocks	0,0123245	1	0,0123245	4,17	0,0592
Total error	0,0443425	15	0,00295617		
Total (corr.)	2,30191	31			

R-squared = **98,0737** percentR-squared (adjusted for d.f.) = **96,2677** percentStandard Error of Est. = **0,0543706**Mean absolute error = **0,0258906**
Analysis of Variance for Cu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,081608	1	0,081608	8,62	0,0102
B:Massa	0,08405	1	0,08405	8,88	0,0094
C:Temperatura	0,00270112	1	0,00270112	0,29	0,6011
D:Agitação	0,00418613	1	0,00418613	0,44	0,5162
E:Concentração Inicial	0,202248	1	0,202248	21,36	0,0003
AB	0,007938	1	0,007938	0,84	0,3743
AC	0,00171113	1	0,00171113	0,18	0,6768
AD	0,00262813	1	0,00262813	0,28	0,6060
AE	0,02205	1	0,02205	2,33	0,1478
BC	0,00277512	1	0,00277512	0,29	0,5962
BD	0,00189112	1	0,00189112	0,20	0,6613
BE	0,0340605	1	0,0340605	3,60	0,0773
CD	0,000098	1	0,000098	0,01	0,9203
CE	0,00270112	1	0,00270112	0,29	0,6011
DE	0,00409513	1	0,00409513	0,43	0,5207
blocks	0,035378	1	0,035378	3,74	0,0723
Total error	0,142	15	0,00946667		
Total (corr.)	0,63212	31			

R-squared = **77,5359** percentR-squared (adjusted for d.f.) = **56,4758** percentStandard Error of Est. = **0,0972968**Mean absolute error = **0,04575**
Analysis of Variance for Ni

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00492528	1	0,00492528	2,25	0,1547
B:Massa	0,00711028	1	0,00711028	3,24	0,0919
C:Temperatura	0,000215281	1	0,000215281	0,10	0,7583
D:Agitação	0,00298378	1	0,00298378	1,36	0,2616
E:Concentração Inicial	0,00385003	1	0,00385003	1,76	0,2050
AB	0,000892531	1	0,000892531	0,41	0,5331
AC	0,00250278	1	0,00250278	1,14	0,3022
AD	0,0000525313	1	0,0000525313	0,02	0,8791
AE	0,000132031	1	0,000132031	0,06	0,8095
BC	0,0000382813	1	0,0000382813	0,02	0,8966
BD	0,00268278	1	0,00268278	1,22	0,2861
BE	0,00222778	1	0,00222778	1,02	0,3295
CD	0,0000427812	1	0,0000427812	0,02	0,8908
CE	0,000247531	1	0,000247531	0,11	0,7415
DE	0,00279378	1	0,00279378	1,27	0,2767
Blocks	0,00948753	1	0,00948753	4,33	0,0551
Total error	0,032891	15	0,00219273		
Total (corr.)	0,073076	31			

R-squared = **54,9907** percentR-squared (adjusted for d.f.) = **12,7945** percentStandard Error of Est. = **0,0468266**Mean absolute error = **0,021418**

Analysis of Variance for Cd

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00123753	1	0,00123753	0,18	0,6759
B:Massa	0,052569	1	0,052569	7,72	0,0140
C:Temperatura	0,00286903	1	0,00286903	0,42	0,5260
D:Agitação	0,0000525313	1	0,0000525313	0,01	0,9312
E:Concentração Inicial	0,0747878	1	0,0747878	10,99	0,0047
AB	0,000621281	1	0,000621281	0,09	0,7667
AC	0,00109278	1	0,00109278	0,16	0,6943
AD	0,00193753	1	0,00193753	0,28	0,6015
AE	0,00172578	1	0,00172578	0,25	0,6219
BC	0,00229503	1	0,00229503	0,34	0,5701
BD	0,000621281	1	0,000621281	0,09	0,7667
BE	0,0299513	1	0,0299513	4,40	0,0533
CD	0,00458403	1	0,00458403	0,67	0,4247
CE	0,00246753	1	0,00246753	0,36	0,5561
DE	0,000236531	1	0,000236531	0,03	0,8546
blocks	0,0275538	1	0,0275538	4,05	0,0626
Total error	0,10212	15	0,00680798		
Total (corr.)	0,306722	31			

R-squared = 66,7061 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 35,4932 percent

Standard Error of Est. = 0,0825105

Mean absolute error = 0,0408711

Analysis of Variance for Zn

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,0000845	1	0,0000845	0,27	0,6141
B:Massa	0,000666125	1	0,000666125	2,09	0,1688
C:Temperatura	0,000351125	1	0,000351125	1,10	0,3105
D:Agitação	0,0002205	1	0,0002205	0,69	0,4185
E:Concentração Inicial	0,000105125	1	0,000105125	0,33	0,5742
AB	0,000392	1	0,000392	1,23	0,2848
AC	0,0002645	1	0,0002645	0,83	0,3767
AD	0,000231125	1	0,000231125	0,73	0,4078
AE	0,004802	1	0,004802	15,07	0,0015
BC	0,000253125	1	0,000253125	0,79	0,3868
BD	0,0002645	1	0,0002645	0,83	0,3767
BE	0,000496125	1	0,000496125	1,56	0,2312
CD	0,0006125	1	0,0006125	1,92	0,1859
CE	0,000231125	1	0,000231125	0,73	0,4078
DE	0,0003125	1	0,0003125	0,98	0,3377
blocks	0,0010125	1	0,0010125	3,18	0,0949
Total error	0,0047795	15	0,000318633		
Total (corr.)	0,0150789	31			

R-squared = 68,3033 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 38,5877 percent

Standard Error of Est. = 0,0178503

Mean absolute error = 0,00851562

APÊNDICE F – Tabelas de análise de variância (ANOVA) para planejamento fração meia – adsorção em batelada – material modificado com ácido poliacrílico-co-acrilamida

Analysis of Variance for Pb

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,085698	1	0,085698	5,84	0,0289
B:Massa	0,32	1	0,32	21,80	0,0003
C:Temperatura	0,0123245	1	0,0123245	0,84	0,3740
D:Agitação	0,00838512	1	0,00838512	0,57	0,4615
E:Concentração Inicial	1,01888	1	1,01888	69,40	0,0000
AB	0,0136125	1	0,0136125	0,93	0,3508
AC	0,0063845	1	0,0063845	0,43	0,5196
AD	0,00621612	1	0,00621612	0,42	0,5251
AE	0,0336701	1	0,0336701	2,29	0,1507
BC	0,0070805	1	0,0070805	0,48	0,4980
BD	0,00535612	1	0,00535612	0,36	0,5549
BE	0,20512	1	0,20512	13,97	0,0020
CD	0,000300125	1	0,000300125	0,02	0,8882
CE	0,0108781	1	0,0108781	0,74	0,4029
DE	0,0093845	1	0,0093845	0,64	0,4365
blocks	0,035378	1	0,035378	2,41	0,1414
Total error	0,220207	15	0,0146805		
Total (corr.)	1,99887	31			

R-squared = 88,9834 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 78,6554 percent

Standard Error of Est. = 0,121163

Mean absolute error = 0,0508125

Analysis of Variance for Cu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,07605	1	0,07605	18,00	0,0007
B:Massa	0,0235445	1	0,0235445	5,57	0,0322
C:Temperatura	0,0004205	1	0,0004205	0,10	0,7568
D:Agitação	0,000820125	1	0,000820125	0,19	0,6658
E:Concentração Inicial	0,147968	1	0,147968	35,01	0,0000
AB	0,00308112	1	0,00308112	0,73	0,4066
AC	0,000231125	1	0,000231125	0,05	0,8183
AD	0,000338	1	0,000338	0,08	0,7812
AE	0,0193061	1	0,0193061	4,57	0,0494
BC	0,000253125	1	0,000253125	0,06	0,8100
BD	0,0004205	1	0,0004205	0,10	0,7568
BE	0,00201612	1	0,00201612	0,48	0,5003
CD	0,0018605	1	0,0018605	0,44	0,5171
CE	0,000465125	1	0,000465125	0,11	0,7447
DE	0,001058	1	0,001058	0,25	0,6241
blocks	0,0075645	1	0,0075645	1,79	0,2009
Total error	0,0633885	15	0,0042259		
Total (corr.)	0,348786	31			

R-squared = 81,826 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 64,7878 percent

Standard Error of Est. = 0,0650069

Mean absolute error = 0,0319375

Analysis of Variance for Ni

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00132613	1	0,00132613	2,02	0,1755
B:Massa	0,0023805	1	0,0023805	3,63	0,0761
C:Temperatura	0,0002205	1	0,0002205	0,34	0,5707
D:Agitação	0,000006125	1	0,000006125	0,01	0,9243
E:Concentração Inicial	0,00127513	1	0,00127513	1,94	0,1835
AB	0,0001805	1	0,0001805	0,28	0,6075
AC	0,000072	1	0,000072	0,11	0,7450
AD	0,000210125	1	0,000210125	0,32	0,5798
AE	0,00171113	1	0,00171113	2,61	0,1271
BC	0,000045125	1	0,000045125	0,07	0,7967
BD	5,E-7	1	5,E-7	0,00	0,9783
BE	0,0002205	1	0,0002205	0,34	0,5707
CD	0,0021125	1	0,0021125	3,22	0,0929
CE	0,000512	1	0,000512	0,78	0,3909
DE	0,000105125	1	0,000105125	0,16	0,6946
Blocks	0,00405	1	0,00405	6,17	0,0253
Total error	0,009839	15	0,000655933		
Total (corr.)	0,0242669	31			

R-squared = 59,455 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 21,4441 percent

Standard Error of Est. = 0,0256112

Mean absolute error = 0,0133125

Analysis of Variance for Cd

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00292613	1	0,00292613	1,33	0,2667
B:Massa	0,029282	1	0,029282	13,32	0,0024
C:Temperatura	0,0114005	1	0,0114005	5,18	0,0379
D:Agitação	0,00465612	1	0,00465612	2,12	0,1662
E:Concentração Inicial	0,047432	1	0,047432	21,57	0,0003
AB	0,0152251	1	0,0152251	6,92	0,0189
AC	0,0101531	1	0,0101531	4,62	0,0484
AD	0,0091125	1	0,0091125	4,14	0,0598
AE	0,0116281	1	0,0116281	5,29	0,0363
BC	0,010082	1	0,010082	4,58	0,0491
BD	0,00655513	1	0,00655513	2,98	0,1048
BE	0,0132845	1	0,0132845	6,04	0,0266
CD	0,0209101	1	0,0209101	9,51	0,0076
CE	0,010658	1	0,010658	4,85	0,0438
DE	0,00800112	1	0,00800112	3,64	0,0758
blocks	0,0175781	1	0,0175781	7,99	0,0127
Total error	0,0329849	15	0,00219899		
Total (corr.)	0,261869	31			

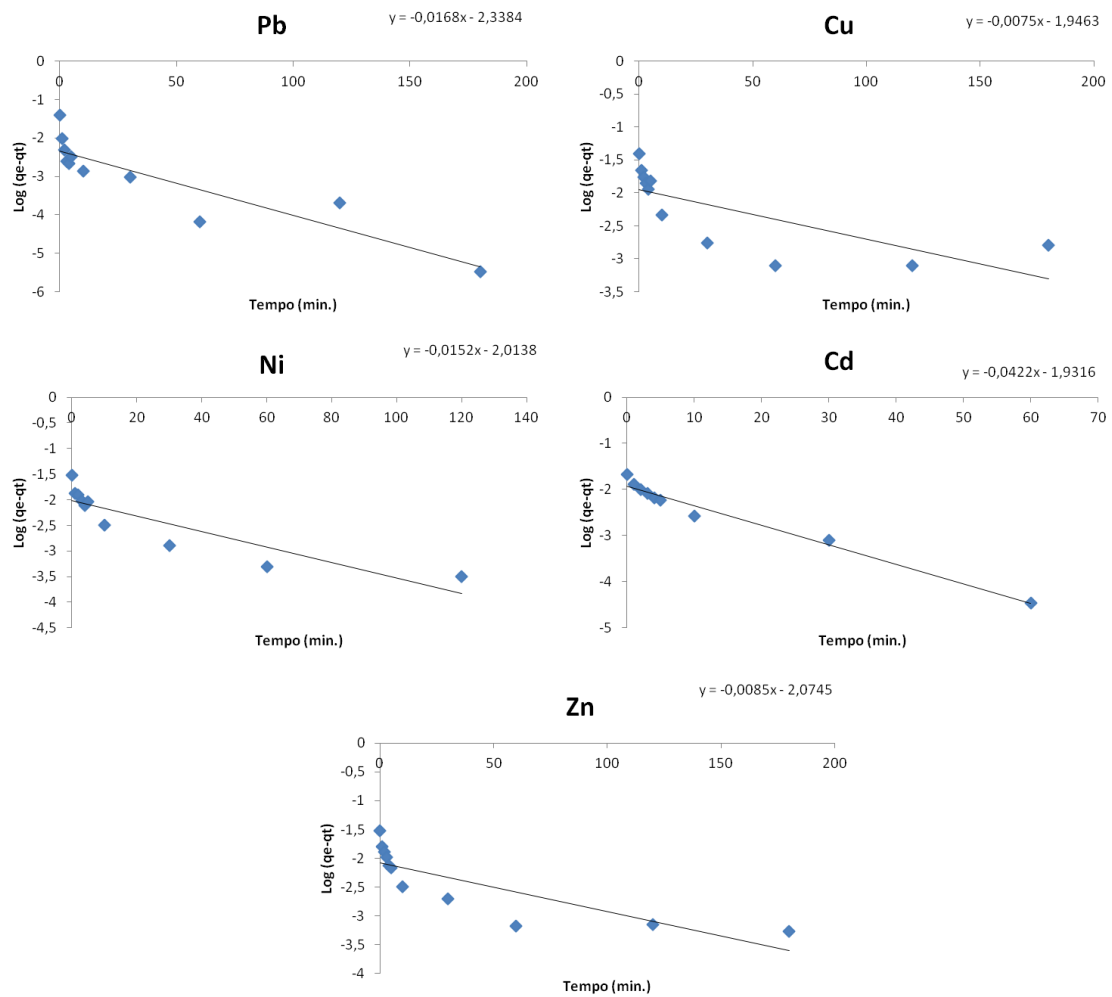
R-squared = **87,4041** percentR-squared (adjusted for d.f.) = **75,5954** percentStandard Error of Est. = **0,0468934**Mean absolute error = **0,0264063****Analysis of Variance for Zn**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00610513	1	0,00610513	1,60	0,2254
B:Massa	0,0093845	1	0,0093845	2,46	0,1379
C:Temperatura	0,000021125	1	0,000021125	0,01	0,9417
D:Agitação	0,0000245	1	0,0000245	0,01	0,9372
E:Concentração Inicial	0,0047045	1	0,0047045	1,23	0,2845
AB	0,00374112	1	0,00374112	0,98	0,3380
AC	0,000242	1	0,000242	0,06	0,8047
AD	0,000028125	1	0,000028125	0,01	0,9328
AE	0,0197011	1	0,0197011	5,16	0,0383
BC	0,000045125	1	0,000045125	0,01	0,9149
BD	0,000032	1	0,000032	0,01	0,9283
BE	0,0023805	1	0,0023805	0,62	0,4421
CD	0,00775012	1	0,00775012	2,03	0,1748
CE	0,000021125	1	0,000021125	0,01	0,9417
DE	0,0002645	1	0,0002645	0,07	0,7960
blocks	0,013778	1	0,013778	3,61	0,0769
Total error	0,057292	15	0,00381947		
Total (corr.)	0,125516	31			

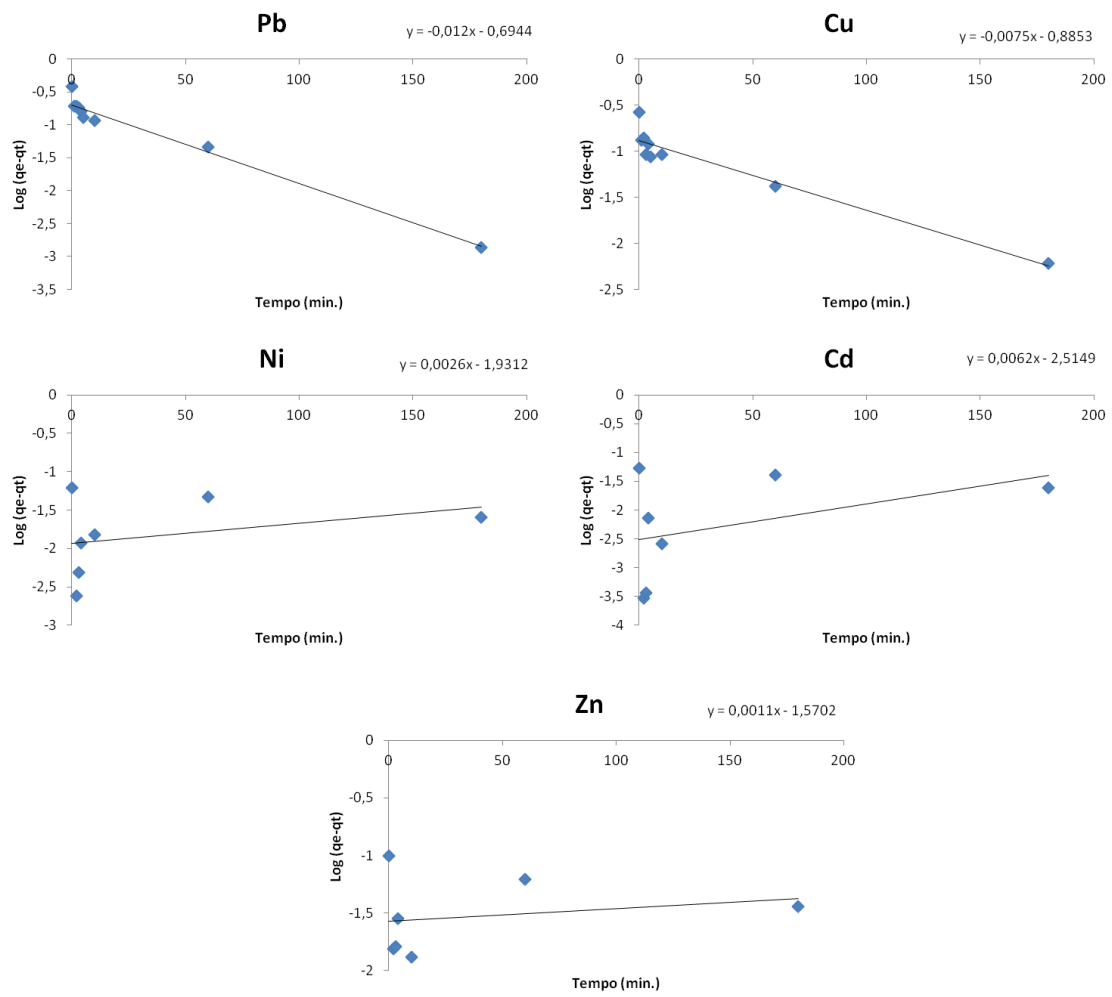
R-squared = **54,3546** percentR-squared (adjusted for d.f.) = **11,5621** percentStandard Error of Est. = **0,0618018**Mean absolute error = **0,0285625**

APÊNDICE G – Gráficos de Pseudo-Primeira Ordem para as concentrações: a) 0,3 mM; b) 4,5 mM

a)

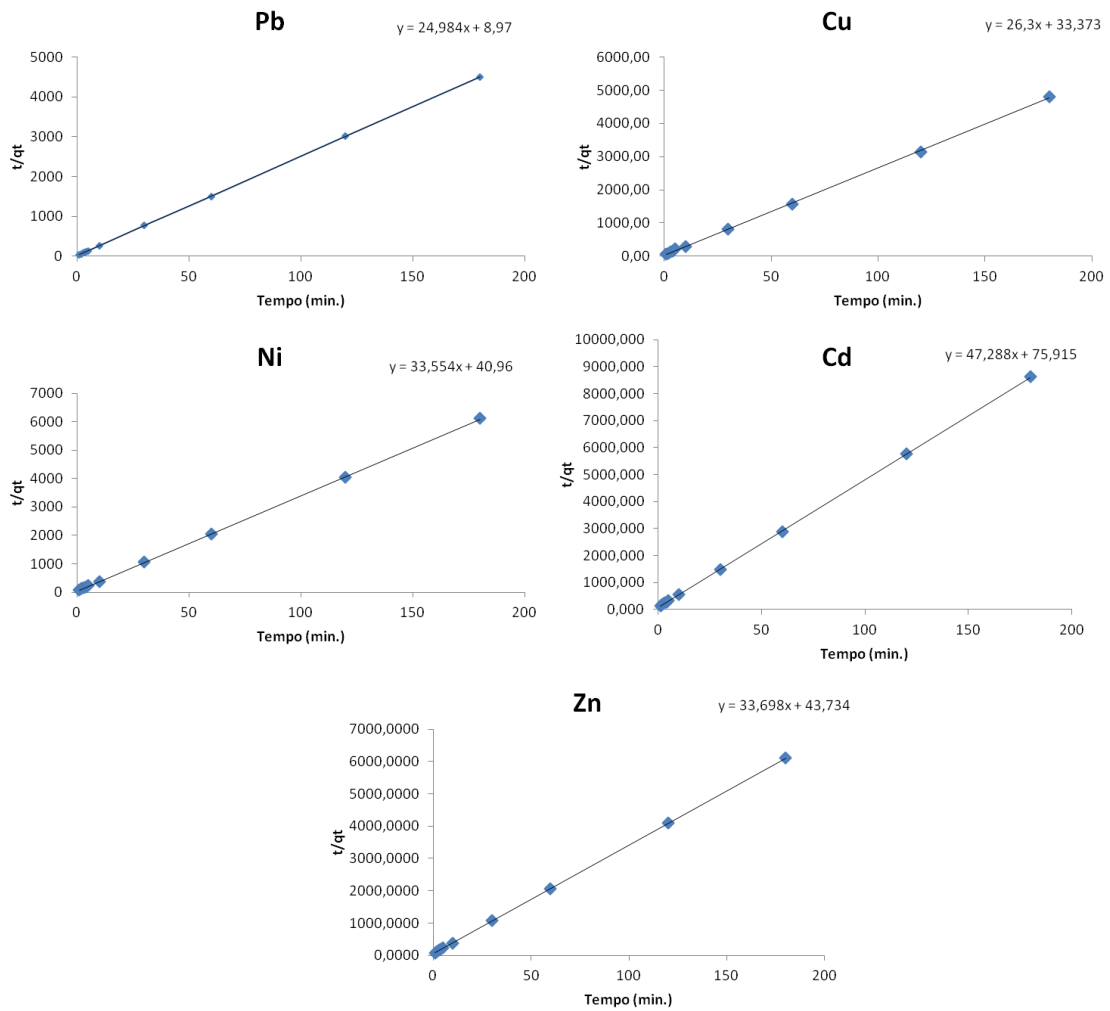


b)

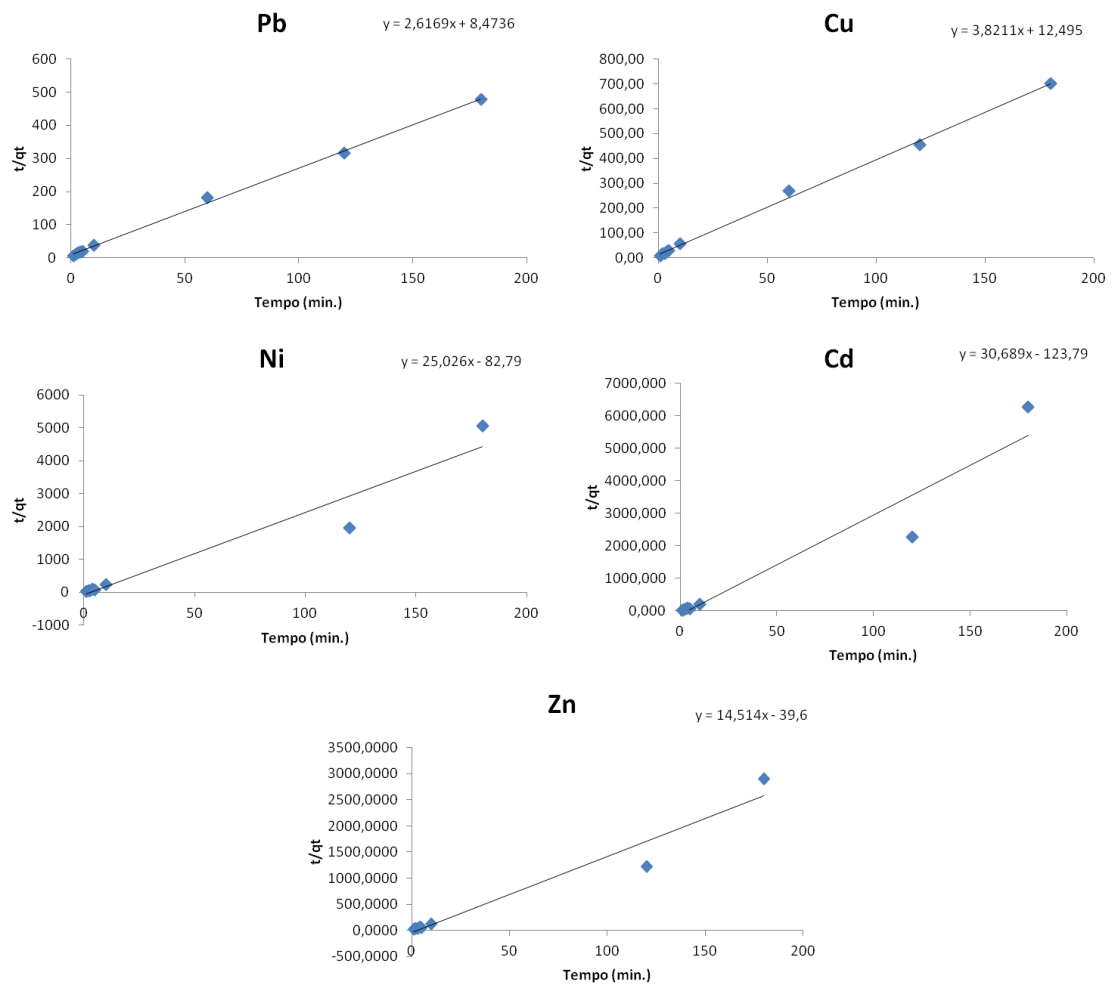


APÊNDICE H – Gráficos de Pseudo-Segunda Ordem para as concentrações: a) 0,3 mM; b) 4,5 mM

a)

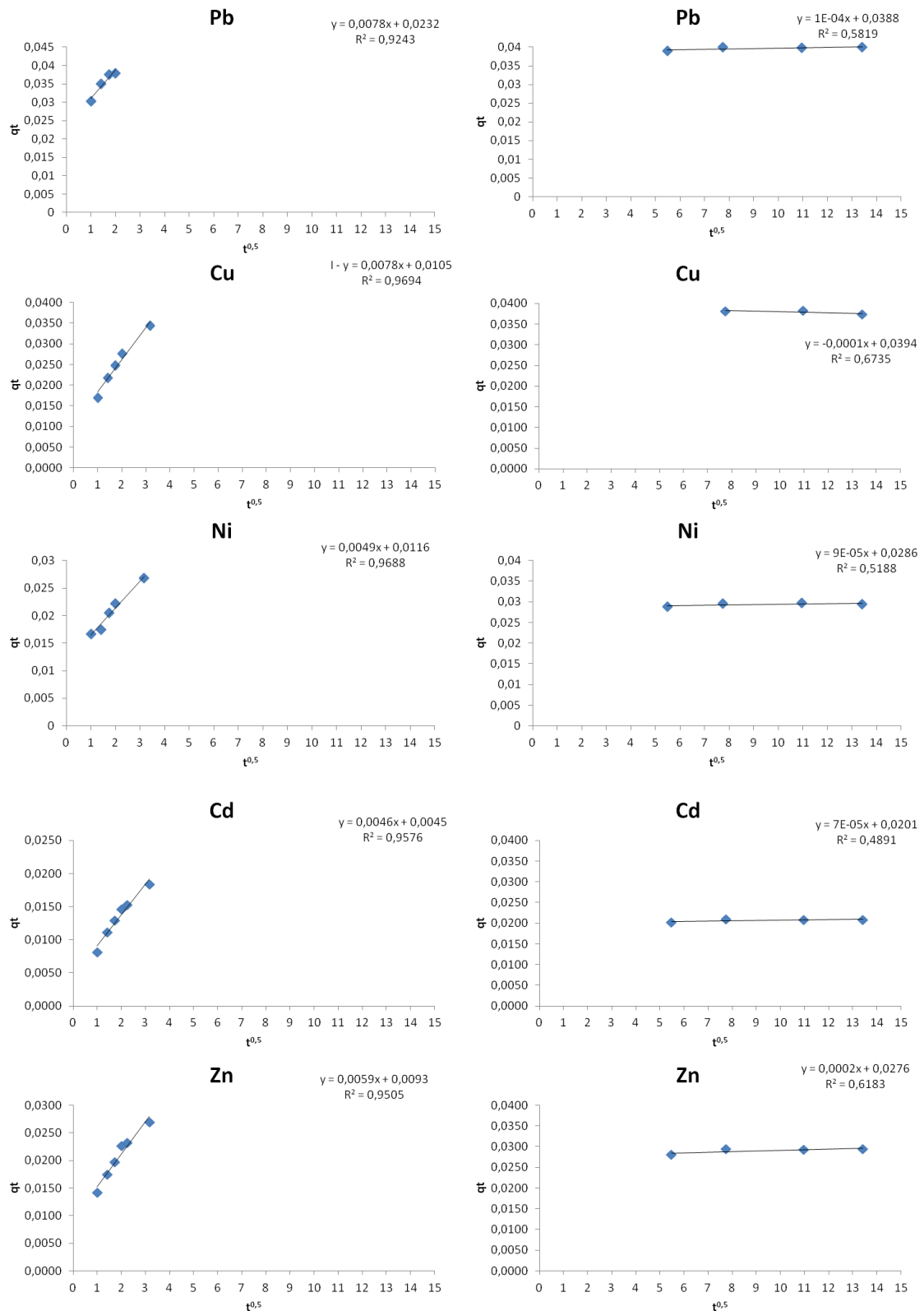


b)



APÊNDICE I – Gráficos de Difusão Intrapartícula para as concentrações: a) 0,3 mM; b) 4,5 mM

a)



b)

