

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

MIKAELLE MARIA ALVES GARCIA

BIOSSORÇÃO DE METAIS UTILIZANDO CASCA DE HÍBRIDO *Eucalyptus urograndis*: UMA ALTERNATIVA DE PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

**MONTE CARMELO
2023**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

MIKAELLE MARIA ALVES GARCIA

BIOSSORÇÃO DE METAIS UTILIZANDO CASCA DE HÍBRIDO *Eucalyptus urograndis*: UMA ALTERNATIVA DE PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Florestal, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Roseli Mendonça Dias

**MONTE CARMELO
2023**

MIKAELLE MARIA ALVES GARCIA

BIOSSORÇÃO DE METAIS UTILIZANDO CASCA DE HÍBRIDO *Eucalyptus urograndis*: UMA ALTERNATIVA DE PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Florestal, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Monte Carmelo, 26 de janeiro de 2023.

Banca Examinadora

Prof^ª. Dr^ª. Roseli Mendonça Dias
Orientadora

Prof. Dr. Edmar Isaías de Melo
Membro da Banca

Prof^ª. Dr^ª. Maria Lyda Bolanos Rojas
Membro da Banca

**MONTE CARMELO
2023**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças, sabedoria, paciência e ter me sustentado até aqui. Sem o seu apoio e cuidado durante todo este trabalho não conseguiria concluí-lo.

Agradeço ao meu Pai por toda força, ensinamentos e investimento na minha educação, por acreditar no meu sucesso e me incentivar em nunca desistir dos meus objetivos.

Aos meus irmãos Michell Jôsefe Alves Garcia e Jeferson Henrique Alves Garcia, por serem a fonte de toda minha força, pelo companheirismo e união de sempre.

A minha Vó Terezinha Maria da Silva, pelo cuidado, carinho e orgulho que tem por mim, por ser minha base e minha melhor companhia de vida.

A minha orientadora Roseli Mendonça Dias, pelo ótimo exemplo de profissional, pelo companheirismo, incentivo, paciência, atenção e dedicação.

Ao professor Edmar Isaías de Melo por todo conhecimento que foi repassado, por toda paciência e dedicação para execução desse trabalho.

À técnica do laboratório de Química Dayane Gabriela Ribeiro pelo auxílio e companheirismo durante todo percurso experimental.

Aos meus amigos: Matheus Pacheco, Bárbara Cristina, Rebeca Alequisan, Larissa Lara, Héllen Cassia, Cristina Cunha, por facilitarem minha jornada na graduação, por alegrarem meus dias na faculdade, por toda dedicação em ajudar a concluir este trabalho, por me incentivarem e acreditar no meu potencial de seguir além.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, ao Laboratório da Faculdade de Engenharia Química e ao Laboratório de Química Orgânica e Analítica do *Campus* Monte Carmelo.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cascas de <i>Eucalyptus urograndis</i> cortadas.....	15
Figura 2. Erlenmeyer preparado para começar processo de adsorção.....	16
Figura 3. Espectros de infravermelho para casca do <i>Eucalyptus urograndis in natura</i>	19
Figura 4. pH do ponto de carga zero da casca do <i>Eucalyptus urograndis in natura</i>	20
Figura 5. Remoção de Cd para diferentes tempos de contato e pH.....	21
Figura 6. Valores de pH para o Cd para diferentes tempos de contato.	22
Figura 7. Remoção de Cu para diferentes tempos de contato e pH.....	23
Figura 8. Valores de pH para o Cu para diferentes tempos de contato.	24
Figura 9. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,88 (natural) para Cd.....	26
Figura 10. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,03 para Cd.....	26
Figura 11. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,02 para Cd.....	27
Figura 12. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,88 (natural) para Cu.....	28
Figura 13. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,03 para Cu.....	29
Figura 14. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,02 para Cu.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Remoção de cádmio de acordo com o pH	23
Tabela 2. Remoção de cobre de acordo com o pH	25
Tabela 3. Parâmetros de modelos cinéticos do processo de adsorção do cádmio	28
Tabela 4. Parâmetros de modelos cinéticos do processo de adsorção do cobre	30

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	17
Equação 2	17
Equação 3	17
Equação 4	18
Equação 5	18
Equação 6	19

RESUMO

A biossorção é uma técnica com resultados promissores, que consiste na adsorção de metais pesados utilizando diferentes biomassas vegetais. Este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial da casca de híbrido *Eucalyptus urograndis* como biossorvente de cádmio e cobre presentes em solução aquosa. As cascas foram coletadas e preparadas em laboratório, seguindo etapas de: lavagem, secagem e corte. A solução aquosa foi preparada no intuito de simular um efluente gerado pela indústria de papel e celulose contendo cádmio e cobre, com concentrações de 10 mg L^{-1} para estes metais. O experimento foi realizado em batelada e organizado em triplicata em tempos de contato de: 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. O biossorvente foi caracterizado via Espectroscopia de Infravermelho e pH do ponto de carga zero. A cinética de adsorção foi analisada pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Foi avaliada a remoção de Cd e Cu em função do tempo de contato em diferentes condições de pH. Por meio da Espectroscopia de Infravermelho foi possível identificar grupos funcionais comuns da celulose, que podem estar associados ao processo de adsorção. O pH do ponto de carga zero obtido foi 4,64. O estudo cinético demonstrou que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Para remoção do Cd o pH inicial 5,02 demonstrou maior remoção, chegando a 96,42% no tempo de 240 min. Já para o Cu a condição que melhor apresentou remoção foi pH 3,03 com remoção de 92,53%. Diante dos resultados foi notório que o biossorvente apresentou eficiência em remover Cd e Cu da solução aquosa, com indicações de aplicação para efluente real.

Palavras-chave: Remoção de metais. Adsorção. Resíduos arbóreos.

ABSTRACT

Biosorption is a technique with promising results, which consists of the adsorption of heavy metals using different plant biomasses. This study aimed to evaluate the potential of the hybrid *Eucalyptus urograndis* bark as a biosorbent for cadmium and copper present in aqueous solution. The peels were collected and prepared in the laboratory, following the steps of: washing, drying and cutting. The aqueous solution was prepared in order to simulate an effluent generated by the pulp and paper industry containing cadmium and copper, with concentrations of 10 mg L⁻¹ for these metals. The experiment was carried out in batch and organized in triplicate in contact times of: 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 and 240 min. The biosorbent was characterized via Infrared Spectroscopy and zero load point. The adsorption kinetics was analyzed by pseudofirst order and pseudosecond order models. The removal of Cd and Cu was evaluated as a function of contact time under different pH conditions. Through Infrared Spectroscopy it was possible to identify common functional groups of cellulose, which may be associated with the adsorption process. Zero load point obtained was 4.64. The kinetic study demonstrated that the pseudosecond order model fitted better to the experimental data. For Cd removal, the initial pH of 5.02 showed greater removal, reaching 96.42% at 240 min. As for Cu, the condition that best presented removal was pH 3.03 with removal of 92.53%. In view of the results, it was clear that the biosorbent was efficient in removing Cd and Cu from the aqueous solution, with application indications for real effluent.

Keywords: Metal removal. Adsorption. Wood waste.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1. Planejamento experimental.....	14
3.2. Preparo do biossorvente.....	14
3.3. Caracterização do biossorvente por Espectroscopia de Infravermelho	15
3.4. Preparo da solução aquosa de Cd e Cu	15
3.5. Avaliação do pH do ponto de carga zero	16
3.6. Ensaio de adsorção	16
<i>Modelo cinético de pseudo-primeira ordem</i>	18
<i>Modelo cinético de pseudo-segunda ordem</i>	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
4.1. Caracterização de cascas do <i>Eucalyptus urograndis in natura</i>	19
4.2. Avaliação do pH do ponto de carga zero	20
4.3. Remoção em relação ao tempo de contato e em função do pH	21
4.3.1. Cádmi (Cd)	21
4.3.2. Cobre (Cu)	23
4.4. Estudo Cinético.....	25
5. CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31
APÊNDICE A	38
APÊNDICE B.....	39

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial os processos de industrialização vêm sendo aprimorados de forma contínua, afim de melhorar a qualidade de vida e desenvolvimento econômico do país. Porém, estes processos geram algumas preocupações aos órgãos de proteção ambiental, já que a fabricação dos produtos industrializados tende a gerar grande volume de resíduos sólidos e líquidos, nos quais encontram-se vários metais pesados. Estes resíduos líquidos lançados sem tratamento em cursos d'água geram inúmeros impactos ambientais, como também problematiza a sobrevivência de organismos aquáticos. Um dos setores que se destaca na geração de resíduos é o de papel e celulose.

Atualmente o Brasil é considerado um dos maiores exportadores de celulose do mundo. Conforme relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ, em 2021 o país obteve uma produção de 22,5 milhões de toneladas de celulose (IBÁ, 2022).

Na fabricação do papel utiliza-se celulose virgem como matéria-prima, normalmente retirada da madeira de *Eucalyptus* spp. e de *Pinus* spp., como também aparas de outros materiais (embalagens de recipientes). Este processo de fabricação é constituído por 4 etapas: I – Formação, II- Prensagem, III-Secagem e IV- Enroladeira (ALVARENGA e REIS, 2018). As etapas são iniciadas pelo encaminhamento da celulose aos refinadores, com função de aumentar a resistência das fibras. Logo após, a mesma é misturada aos aditivos e outros materiais que irão propiciar a formação do papel. Os produtos utilizados neste processo incluem caulim, tintas, carbonato de cálcio, látex, amidos, alvejantes e cola (TOMGRAF, 2019).

O principal processo adotado pela maioria das indústrias na fabricação de celulose é o *Kraft*, que tem por objetivo separar a lignina das cadeias de carboidratos sem degradar as fibras de forma intensiva, promovendo uma pasta celulósica de alta qualidade (MARCELINO, 2019). Nas indústrias que adotam o processo *Kraft* encontram-se as etapas de descascamento, picagem de cavacos, cozimento, depuração, lavagem, branqueamento e secagem (CORREIA, 2010). Este processo ocorre através do cozimento dos cavacos em digestores e autoclaves de aço contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em altas temperaturas, variando de 150°C a 170°C (SAINLEZ e HEYEN, 2013; COLODETTE e GOMES, 2015). As principais vantagens desse sistema são a possibilidade de utilizar diferentes fontes lignocelulósicas como matéria-prima, alta resistência da polpa e possível recuperação dos agentes de polpação (GOMIDE et al., 1980).

Dentre as etapas do processo *Kraft*, o cozimento, a lavagem e o branqueamento são as principais fontes de contaminantes ao meio ambiente, pois seus processos incluem geração de efluentes com altas concentrações de matéria orgânica, sólidos suspensos, compostos

halogenados, compostos lignificados, metais pesados, entre outros (HUBBE et al., 2016; KAMALI et al., 2019). Entre os metais pesados encontrados nos efluentes dessa indústria, estão Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, Cd (THIPPESWAMY et al., 2012).

O cádmio (Cd) entra no processo de fabricação de celulose pela cal, não exibindo concentrações significativas, porém, surge nos filtrados de lavagens. O cobre (Cu) na etapa de branqueamento da fabricação de celulose é lixiviado para o efluente e precipita na forma de sais insolúveis (MILANEZ, 2007).

Sharma, Iqbal e Chandra (2021), em um estudo sobre efluente da indústria de papel e celulose em regiões da Índia – Utter Pradesh e Uttarakhand, encontraram para a Indústria I $10,04 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio e $11,49 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre. Em indústria localizada em Shahjahanpur, Uttar Pradesh - Índia, Sharma, Tripathi e Chandra (2020) encontraram $9,11 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para o cádmio e $3,21 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para o cobre.

Pela presença desses elementos tóxicos, o lançamento sem tratamento do efluente da indústria de papel e celulose ao meio ambiente pode trazer inúmeras consequências na qualidade de vida dos organismos aquáticos, já que seu descarte se dá em corpos d'água (CRUZ FILHO, 2017). Alguns dos efeitos tóxicos em peixes incluem estresse respiratório, efeitos mutagênicos e carcinogênicos, bioacumulação em tecidos, biomagnificação e efeitos letais (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; HEWITT et al., 2006; ORREGO et al., 2019).

Por meio da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar é possível encontrar traços no organismo humano (ALMEIDA et al., 2004). Propriedades mutagênicas e carcinogênicas são características do cobre (II) (MAHESHWARI e GUPTA, 2016). A exposição ao cádmio pode ocasionar alterações renais, ósseas, cardiovasculares, entre outras, no organismo humano (FERNANDES et al, 2011).

As indústrias brasileiras que liberam os efluentes nos corpos hídricos devem seguir os parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 430/2011. Em seu Art. 3° “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis” (BRASIL, 2011).

As indústrias de fabricação de papel e celulose são constituídas por estações de tratamento de efluentes que contemplam os tratamentos preliminar, primário e secundário. Essas indústrias, em geral, utilizam lodos ativados e lagoas aeradas para remoção de matéria orgânica biodegradável (KUNZ et al., 2002; ASSUNÇÃO et al., 2015). Os tratamentos mais eficazes para efluentes dessas indústrias são processos biológicos, físico-químicos, adsorção, oxidação avançada e filtração por membrana (MAJUMDAR et al., 2019). Esses processos,

exceto os biológicos, são considerados de alto custo e por isso, na maioria das vezes, torna sua aplicação inviável (KAMALI e KHODASPARAST, 2015; KAMALI et al., 2019). A implementação de um tratamento terciário para remoção de metais para que o efluente atenda aos parâmetros das legislações ambientais antes de seu lançamento no corpo receptor pode ser indicada (GIROLETTI, 2017).

As técnicas para remoção de metais pesados, como troca iônica, precipitação, separação por membranas e tratamento eletroquímico, nem sempre são eficazes para remoção completa do poluente, como também apresentam alto custo. Uma técnica promissora em remover elementos tóxicos do meio aquático é a biossorção. Pela adsorção, determinado sólido (adsorvente) concentra determinadas substâncias (adsorvato) existentes em fluidos líquidos em sua superfície (NASCIMENTO et al., 2014a). No processo de biossorção pode ser empregado biomassa de origem vegetal e resíduos agroindustriais, os quais apresentam baixo custo, alta seletividade e eficiência (VOLESKY e NAJA, 2007; CUNHA, 2014; THIRUNAVUKKARASU, NITHYA e SIVASHANKAR, 2021).

Essa técnica requer a escolha do biossorvente adequado, sendo necessário verificar sua viabilidade em adsorver determinado metal tóxico, além de verificar a forma de destinação do biossorvente após a remoção (EL-SAYED e EL-SAYED, 2014). Os biossorventes também podem substituir produtos como o carvão ativado, o qual possui custo elevado. Em diversas pesquisas observa-se a alta eficiência da técnica de biossorção ao utilizar cascas de vegetais para tratar efluentes industriais, como o caroço de oliveira e casca de pinha (BLÁZQUEZ et al., 2011), casca de banana (MARTINS et al., 2021), casca de laranja e maracujá (SOUZA et al., 2019), além de outros materiais lignocelulósicos como casca de arroz (FREITAS, 2018), fibra de coco (GAFOOR et al., 2020) e cascas arbóreas como *Mimosa tenuiflora* (CABRAL, ARAÚJO e ALMEIDA, 2020) e *Acácia Mearnsii* de Wild (SOUZA, 2022).

A utilização de materiais orgânicos como biossorvente tem apresentado resultados significativos na remoção de metais pesados presentes em diversos efluentes industriais, com remoções que variaram de 25,5% a 90% (SOUZA, 2019; MARTINS et al., 2015; ANTUNES et al., 2018; BELTRAN et al., 2020).

As alternativas viáveis e sustentáveis para o tratamento de efluentes consideram o uso de componentes orgânicos e reutilizáveis em técnicas de pós-tratamento de efluentes industriais via processo de adsorção, visto que este contribui para a sustentabilidade, diminuindo o volume de resíduos orgânicos em aterros sanitários, além de contribuir na remoção de metais de efluentes, contribuindo de forma benéfica aos ecossistemas aquáticos e na qualidade de vida das comunidades que dependem desses ecossistemas.

Assim, este estudo visa a utilização de resíduos arbóreos, avaliando a hipótese de que as cascas de híbrido *Eucalyptus urograndis*, naturais e sem tratamento químico, têm potencial para remoção dos metais pesados cádmio e cobre do efluente gerado pela indústria de papel e celulose, quando usadas como bioissorvente pela técnica de bioissorção.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar o potencial da casca de híbrido *Eucalyptus urograndis* como bioissorvente de cádmio e cobre presentes em solução aquosa.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterização da casca de híbrido *Eucalyptus urograndis*;
- Otimização das condições de adsorção de cádmio e cobre em solução aquosa;
- Avaliação da cinética de adsorção.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Planejamento experimental

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, em batelada, utilizando-se um volume fixo da solução aquosa a ser tratada, e em triplicata. Foram avaliadas as concentrações de cádmio (Cd) e cobre (Cu) em diferentes valores de pH e tempos de contato na solução aquosa.

3.2. Preparo do bioissorvente

As cascas (bioissorvente) utilizadas neste trabalho foram retiradas de fustes abatidos de *Eucalyptus urograndis*. Este é um híbrido desenvolvido no Brasil como resultado do cruzamento das espécies de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, possui ótimas características quanto a sua adaptação em sítios florestais e resistência ao fungo causador da ferrugem (COSTA, 2011). De acordo com Carvalho (2000) este cruzamento teve por objetivo a obtenção de plantas de bom crescimento e melhoria no rendimento e propriedades físicas da celulose.

As cascas foram coletadas, com auxílio de facão, de fustes que se encontravam abatidos em um pequeno povoamento situado no *Campus* Araras - Monte Carmelo da Universidade Federal de Uberlândia (18°72'33" S; 47°52'43" W). As cascas foram lavadas

com água purificada por osmose reversa para retirada de elementos que pudessem interferir nos resultados dos experimentos, envolvidas em papel pardo e secas em estufa de secagem e esterilização com circulação e renovação de ar (marca American Lab, modelo AL 102/250) em temperatura de 70°C por 24 h. As cascas foram retiradas da estufa e dispostas em bancada, permanecendo em repouso por 1 h para, assim, serem cortadas com o auxílio de uma tesoura (Figura 1).



Figura 1. Cascas de *Eucalyptus urograndis* cortadas.

3.3. Caracterização do biossorvente por Espectroscopia de Infravermelho

As bandas características dos grupos funcionais presentes no biossorvente foram identificadas por análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em equipamento da marca PerkinElmer. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de varredura de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.4. Preparo da solução aquosa de Cd e Cu

A solução aquosa contendo Cd e Cu (adsorvato) foi preparada para simular um efluente gerado pela indústria de papel e celulose com concentração inicial de 10 mg L^{-1} para cada metal (Cd e Cu). As concentrações iniciais para o cádmio e para o cobre foram determinadas considerando as concentrações encontradas em efluente real da indústria de papel e celulose (SHARMA, IQBAL e CHANDRA, 2021).

As fontes de cádmio e cobre utilizadas no preparo da solução aquosa foram o nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) P.A teor min. 99%, da marca Êxodo Científica e o sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) P.A teor min. 98% da marca Vetec Química Fina, respectivamente. A solução foi preparada com água purificada por osmose reversa.

Antes do uso, a vidraria e os recipientes de laboratório foram lavados com detergente neutro e imersos em solução aquosa de ácido nítrico a 10% (v/v) durante 24 h, seguidos de abundante enxágue com água purificada por osmose reversa.

3.5. Avaliação do pH do ponto de carga zero

Para a avaliação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram adicionados 0,25 g de biossorvente em contato com 25 ml de solução de cloreto de potássio (KCl) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O ensaio foi realizado em duplicata, ajustado em pH inicial de 2,00 a 9,00, utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (adaptado de CABRAL, 2020). A solução foi adicionada em tubo Falcon de 50 ml, permanecendo em agitação em mesa agitadora pendular (modelo TE-241, marca Tecnal) por 24 h. Após o período de agitação, os valores finais de pH foram medidos.

3.6. Ensaio de adsorção

Para realização dos experimentos de biossorção foram utilizados 10 g de biossorvente (casca do híbrido *in natura*) para 250 ml de solução de Cd e Cu (10 mg L^{-1} para cada metal) em Erlenmeyer fechados (Figura 2) mantidos em agitação constante em mesa agitadora pendular (modelo TE-241, marca Tecnal) por 240 min à temperatura ambiente. A adsorção de Cd e Cu foi avaliada nos tempos de contato 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min e em valores de pH iniciais: 5,88 (natural), 3,00 e 5,00.



Figura 2. Erlenmeyer preparado para começar processo de adsorção.

Para cada tempo de contato avaliado foram coletadas e filtradas amostras para determinação das concentrações finais de Cd e Cu na solução. As concentrações de Cd e Cu foram determinadas utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica em chama da marca

Shimadzu, modelo AA-7000, e preparada a curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas, 0,5 a 5 mg L⁻¹. Os valores de pH foram analisados em medidor de pH MS Tecnocon, modelo mPA210.

As remoções de cádmio e cobre da solução aquosa foram quantificadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\%Cd = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\%Cu = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo:

%Cd = porcentagem de remoção do cádmio total (%)

%Cu = porcentagem de remoção do cobre total (%)

C_i = concentração inicial do metal (mg L⁻¹)

C_f = concentração final do metal (mg L⁻¹)

As quantidades de Cd e Cu adsorvidas por massa do biossorvente no equilíbrio foram determinadas pela Equação 3.

$$qe = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Sendo:

q_e = capacidade de adsorção (mg g⁻¹)

C_i = concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹)

C_e = concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L⁻¹)

V = volume da solução (L)

m = massa do biossorvente (mg)

O estudo cinético foi realizado pela aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren (1898) é considerada uma das primeiras equações estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas de um sistema sólido/líquido, muito conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. Esta denominação distingue a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução (HO e MCKAY, 1998).

Este modelo, em sua forma não linear, é apresentado na Equação 4 (KUMAR, RAY e CHAKRABORTY, 2008):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Sendo:

q_e (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) = quantidade de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t

K_1 (min⁻¹) = constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem

Em muitos casos a pseudo-primeira ordem não se ajusta em toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1999).

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Este modelo está representado pela Equação 5 (HO, 2006). Pseudo-segunda ordem em forma não linear:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (5)$$

Sendo:

K_2 = é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹)

q_e := quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t

De acordo com TAN et al. (2015), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se baseia na etapa de limitação de taxa que pode ser a sorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

A taxa de adsorção inicial pode ser obtida por (Equação 6):

$$h = k_2 * q_e^2 \quad (6)$$

Sendo:

h = taxa inicial de adsorção inicial para o modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização de cascas do *Eucalyptus urograndis in natura*

A análise dos espectros no infravermelho pode permitir a identificação dos grupos funcionais que atuam como sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014a). O processo de biossorção pode ocorrer por meio da presença de grupos funcionais que compõem a biomassa como a celulose, proteínas e lignina (RODRIGUES et al., 2006). Os espectros no infravermelho para as cascas do híbrido *in natura* (Figura 3) apresentaram banda em 3408 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de estiramento de O-H, pertencentes à estrutura da celulose e hemicelulose (OLIVEIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014a; PAVIA et al., 2015; SILVEIRA, 2013).

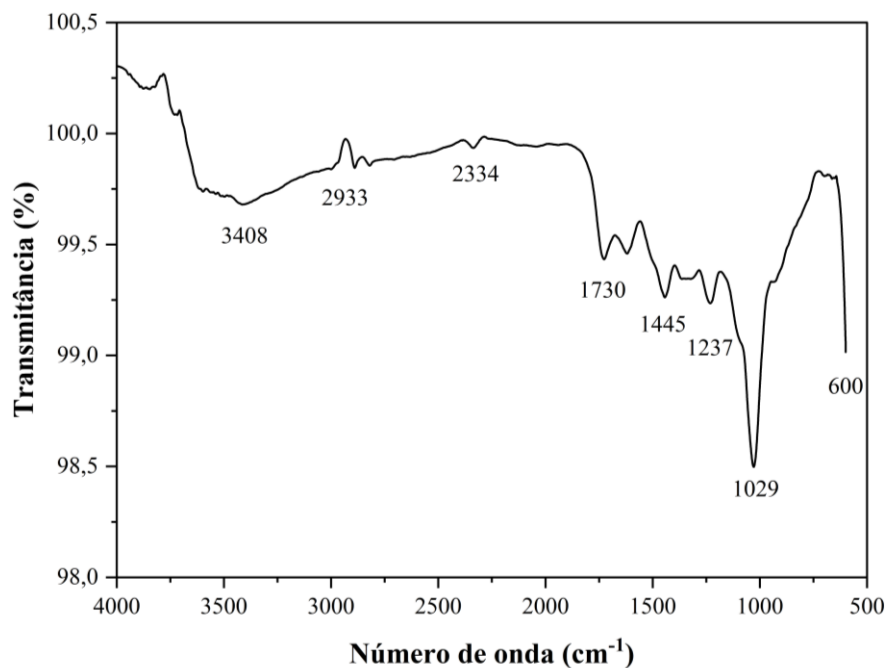


Figura 3. Espectros de infravermelho para casca do *Eucalyptus urograndis in natura*.

A banda encontrada em 2933 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos C-H (OLIVEIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014a). As vibrações em 1730 cm^{-1} podem ser referidas à carbonila (OLIVEIRA et al., 2018; KAPPOR e VCIRARAGHAVAN, 1997); DRAKE et al.,1996). A presença da banda 1445 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos da ligação C=C de estruturas aromáticas (OLIVEIRA et al., 2018). As bandas 1237 e 1029 cm^{-1} podem estar atribuídas ao estiramento C-O (HAN et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014a). As bandas que apresentam ondas menores de 800 cm^{-1} podem estar associadas ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010). Desse modo, os grupos funcionais encontrados podem estar associados à adsorção pelo bioissorvente.

4.2. Avaliação do pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é importante, pois cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que ocorra uma maior interação eletrostática. Em pH abaixo do pH_{PCZ} do bioissorvente a superfície encontra-se carregada positivamente. Em situações que o valor de pH está acima do pH_{PCZ} a superfície está carregada negativamente (YAOA et., 2010; NASCIMENTO et al., 2014b).

Observa-se que o pH do ponto de carga zero da casca do híbrido *in natura* é de 4,64 (Figura 4). Este resultado pode ser comparado aos resultados encontrados por Bortoluz et al. (2019), que ao estudar o potencial de remoção utilizando lignina de *Pinus elliottii* encontrou pH_{PCZ} no valor de 4,14; Strey (2013), que ao utilizar casca de *Pinus elliottii* tratada com KCl como material bioissorvente obteve valor de pH_{PCZ} de 3,5; e Cabral (2020), que ao estudar casca de *Mimosa tenuiflora* natural lavada encontrou valor de pH_{PCZ} próximo de 4,4 e ao estudar a casca em sua forma alcalina o valor aproximou-se de 6,5.

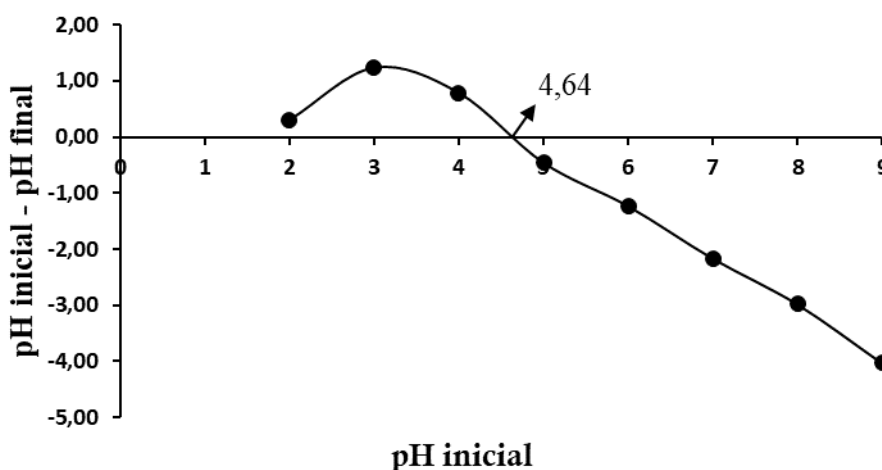


Figura 4. pH do ponto de carga zero da casca do *Eucalyptus urograndis in natura*.

O efeito de baixos valores de pH está relacionado com a presença elevada de concentração de íons H^+ na solução. Neste caso resulta-se em uma adsorção menos favorável de cátions e mais favorável de ânions, devido à repulsão eletrostática entre as superfícies positivamente carregadas do adsorvente e do metal (YAOA et., 2010; NASCIMENTO et al., 2014a).

4.3. Remoção em relação ao tempo de contato e em função do pH

4.3.1. Cádmio (Cd)

A quantidade de metal removida da solução aquosa foi avaliada em relação ao tempo de contato com o bioissorvente para diferentes valores de pH iniciais: 5,88 (natural), 3,03 e 5,02 (Figura 5).

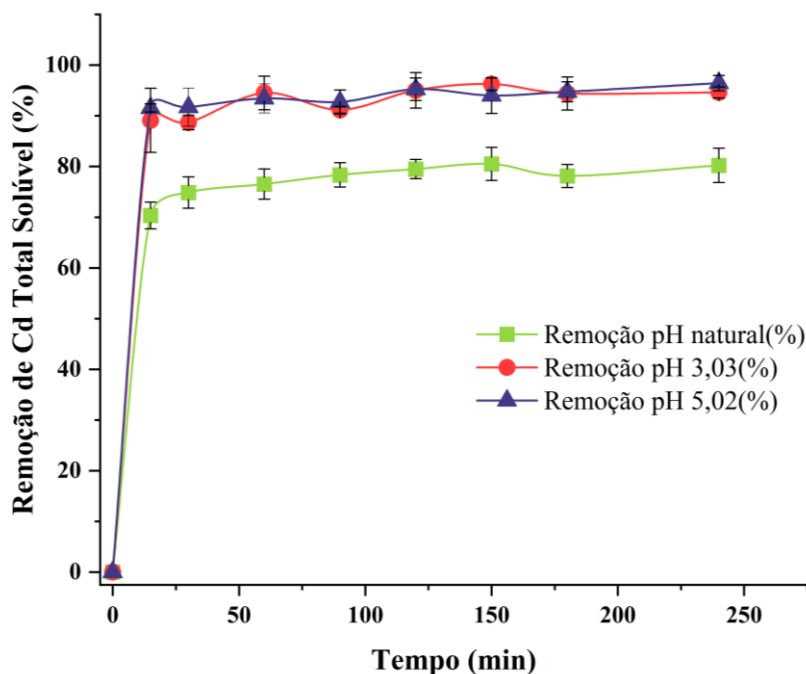


Figura 5. Remoção de Cd para diferentes tempos de contato e pH.

Como pode ser observado na Figura 5 para o Cd total a remoção foi maior em condições de valores de pH iniciais 3,03 e 5,02, com aproximadamente 89,09% e 91,54%, respectivamente, em 15 min de tempo de contato com o bioissorvente. Após 15 min não foi observada diferença significativa entre os valores de remoção para os valores de pH 3,03 e 5,02, que foram de aproximadamente 94,60% e 96,42%, respectivamente, para 240 min de experimento. Os valores das concentrações e remoções de Cd total encontram-se no Apêndice A.

Observou-se que com o pH inicial 5,02 obteve-se a maior remoção de Cd total em comparação com os demais valores de pH iniciais avaliados. De acordo com Blázquez et al.

(2005), esta observação pode estar relacionada com a diminuição da presença de íons H_3O^+ na solução, competindo diretamente com o Cd pelos sítios de adsorção livres.

Segundo Witek-Krowiak et al. (2011) cinéticas que envolvem adsorção apresentam uma rápida remoção inicial dos metais em soluções seguidas por um processo mais lento. Assim, nota-se pela Figura 5, que em 15 min ocorreu uma maior adsorção e logo após o equilíbrio foi alcançado. De acordo com Ibrahim et al. (2010) a maioria dos sítios ativos do adsorvente encontram-se disponíveis inicialmente, conforme são ocupadas as moléculas presentes na solução tornam-se mais difíceis de serem adsorvidas, devido às forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no sólido e remanescentes na solução.

O comportamento dos valores de pH da solução aquosa durante o processo de remoção do Cd ao longo de 240 min de tempo de contato pode ser observado pela Figura 6 e Tabela 1. Os valores de pH sofreram maior alteração aos 30 min do processo de biossorção, alcançando o equilíbrio até o final do experimento.

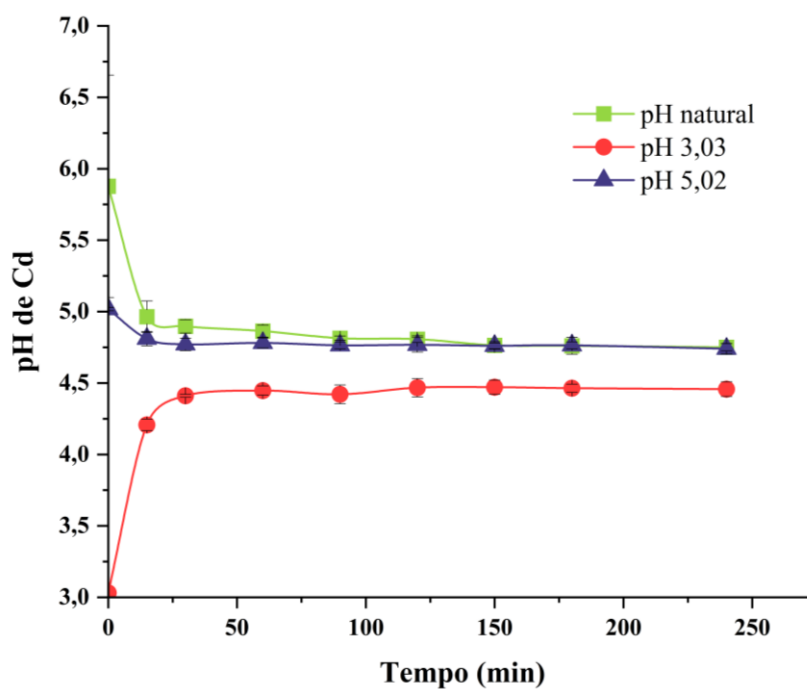


Figura 6. Valores de pH para o Cd para diferentes tempos de contato.

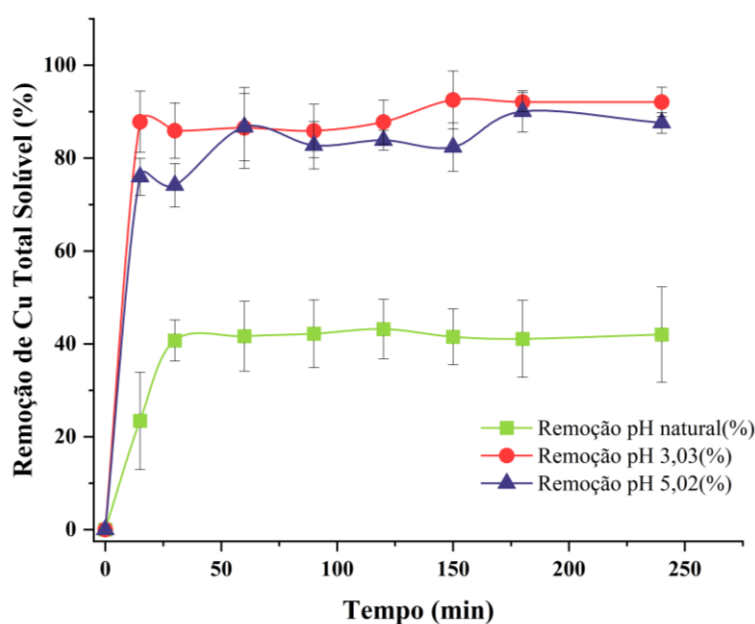
Tabela 1. Remoção de cádmio de acordo com o pH

Tempo (min)	pH natural	Remoção (%)	pH 3,03	Remoção (%)	pH 5,02	Remoção (%)
0	5,88 ± 0,78	-	3,03 ± 0,00	-	5,02 ± 0,01	-
15	4,96 ± 0,11	70,33 ± 2,64	4,21 ± 0,04	89,09 ± 6,32	4,81 ± 0,05	91,54 ± 0,79
30	4,90 ± 0,05	74,87 ± 3,09	4,41 ± 0,01	88,66 ± 1,41	4,77 ± 0,04	91,70 ± 3,76
60	4,81 ± 0,02	76,51 ± 2,98	4,45 ± 0,03	94,51 ± 3,31	4,78 ± 0,04	93,40 ± 2,87
90	4,81 ± 0,04	78,33 ± 2,40	4,42 ± 0,07	91,15 ± 0,67	4,76 ± 0,03	92,70 ± 2,35
120	4,76 ± 0,02	79,49 ± 1,88	4,47 ± 0,06	95,02 ± 3,50	4,76 ± 0,05	95,24 ± 2,22
150	4,76 ± 0,03	80,50 ± 3,26	4,47 ± 0,05	96,24 ± 1,22	4,76 ± 0,02	93,98 ± 3,52
180	4,76 ± 0,06	78,98 ± 2,27	4,46 ± 0,03	94,39 ± 3,27	4,76 ± 0,03	94,72 ± 1,98
240	4,75 ± 0,03	80,21 ± 3,40	4,46 ± 0,05	94,60 ± 1,08	4,74 ± 0,04	96,42 ± 1,52

Em pH inicial 5,88 (natural) e pH inicial 5,02, os experimentos terminaram com pH próximo de 4,75. Já para pH 3,03, os experimentos terminaram com pH próximo de 4,46. Os valores de remoção de Cd sofreram pequenas variações quando os valores de pH ficaram próximos de 4,7, 4,4 e 4,7 para os valores de pH iniciais 5,88 (natural), 3,03 e 5,02, respectivamente, após 15 min de experimento (Tabela 1).

4.3.2. Cobre (Cu)

As remoções de Cu total da solução aquosa para diferentes tempos de contato e valores de pH iniciais podem ser observadas na Figura 7.

**Figura 7.** Remoção de Cu para diferentes tempos de contato e pH.

Nota-se que não houve remoção completa do Cu na solução aquosa, principalmente em pH 5,88 (natural), onde encontrou-se remoção de aproximadamente 41,99% aos 240 min de experimento. Em pH inicial 5,02 houve remoção de aproximadamente 87,57% ao final do experimento.

Observa-se que a adsorção aconteceu nos primeiros 15 min de processo, já que neste período tem-se a presença de um grande número de sítios disponíveis para o processo. Com o decorrer do tempo nota-se que a adsorção aumenta gradativamente à medida que os sítios vão ficando indisponíveis. Em pH 5,88 (natural) o processo entra em estado de equilíbrio aos 30 min de adsorção. De acordo com Oliveira (2018), conforme o tempo de adsorção aumenta, o processo tende a ficar mais lento devido a ocupação dos sítios de ligação. Destaca-se que em pH inicial 3,03, nos primeiros 15 min, a remoção de Cu foi de aproximadamente 87,82%, sendo que ao final do processo a remoção aumentou para aproximadamente 92,08%. Os valores das concentrações e remoções de Cu total encontram-se no Apêndice B.

Pela Figura 8 e pela Tabela 2 pode-se observar o comportamento do pH da solução aquosa durante o processo de remoção do Cu ao longo de 240 min de tempo de contato.

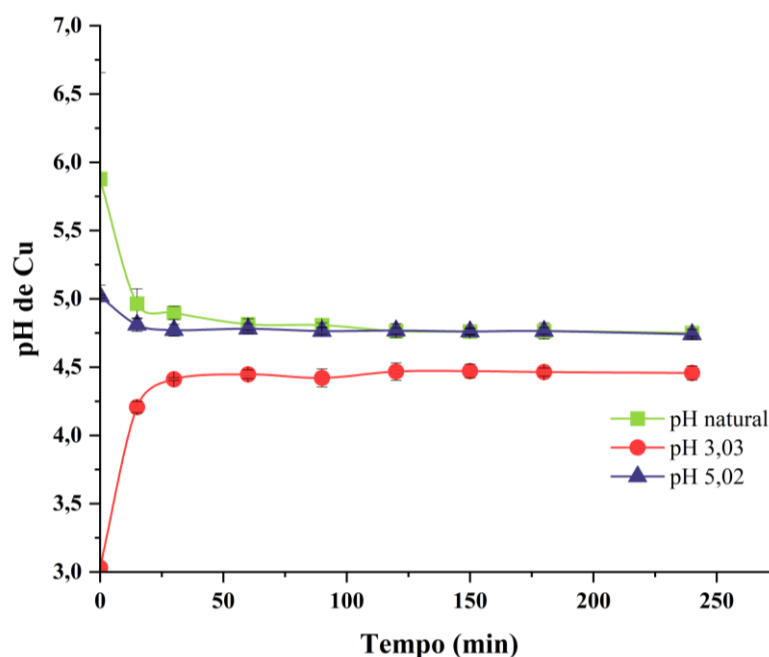


Figura 8. Valores de pH para o Cu para diferentes tempos de contato.

Tabela 2. Remoção de cobre de acordo com o pH

Tempo (min)	pH natural	Remoção (%)	pH 3,03	Remoção (%)	pH 5,02	Remoção (%)
0	5,88 ± 0,78	-	3,03 ± 0,00	-	5,02 ± 0,01	-
15	4,96 ± 0,11	23,45 ± 10,47	4,21 ± 0,04	87,82 ± 6,60	4,81 ± 0,05	75,97 ± 3,98
30	4,90 ± 0,05	40,73 ± 4,42	4,41 ± 0,01	85,91 ± 5,98	4,77 ± 0,04	74,13 ± 4,70
60	4,81 ± 0,02	41,65 ± 7,52	4,45 ± 0,03	86,51 ± 8,73	4,78 ± 0,04	86,69 ± 7,24
90	4,81 ± 0,04	42,19 ± 7,28	4,42 ± 0,07	85,86 ± 5,75	4,76 ± 0,03	82,75 ± 5,11
120	4,76 ± 0,02	43,19 ± 6,38	4,47 ± 0,06	87,77 ± 4,76	4,76 ± 0,05	83,84 ± 2,12
150	4,76 ± 0,03	41,53 ± 5,98	4,47 ± 0,05	92,53 ± 6,22	4,76 ± 0,02	82,37 ± 5,20
180	4,76 ± 0,06	41,08 ± 8,27	4,46 ± 0,03	92,08 ± 2,08	4,76 ± 0,03	90,03 ± 4,45
240	4,75 ± 0,03	41,99 ± 10,26	4,46 ± 0,05	92,08 ± 3,19	4,74 ± 0,04	87,57 ± 2,24

Os valores de remoção de Cu aumentaram quando os valores de pH ficaram próximos de 4,47 e 4,76 para os pH iniciais 3,03 e 5,02, respectivamente, após 15 min de experimento (Tabela 2). Para o pH inicial 5,88 (natural) nota-se que o equilíbrio foi atingido com 30 min de tempo de contato e o valor de pH para 15 min e 30 min variou de 4,96 ± 0,11 para 4,90 ± 0,05, respectivamente.

4.4. Estudo Cinético

Por meio do estudo cinético é possível determinar a velocidade que o adsorbato é transferido para superfície de adsorvente, e assim avaliar a eficiência e o tempo do processo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio, o qual pode ser influenciado pelas características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e condições operacionais do processo (PLICAS, 2013; XAVIER et al., 2019).

A cinética de adsorção pode ser afetada por vários processos tais como transferência de massa, reação química e difusão de partículas (XIE et al., 2019). A cinética do processo desempenha um papel importante na adsorção (PANDEY et al., 2015). Assim, os dados experimentais foram modelados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As Figuras 9, 10 e 11 apresentam a capacidade de adsorção (q_e) em função do tempo de contato para o cádmio em diferentes valores de pH iniciais.

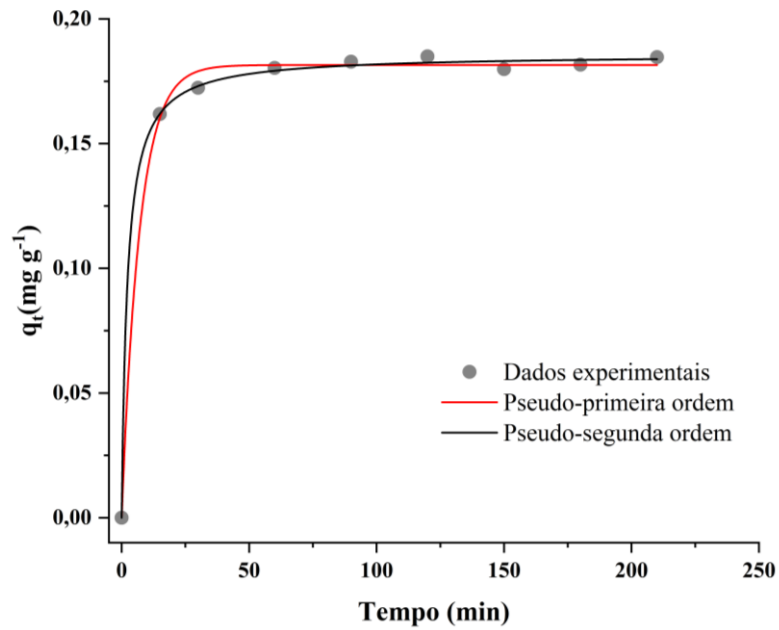


Figura 9. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,88 (natural) para Cd.

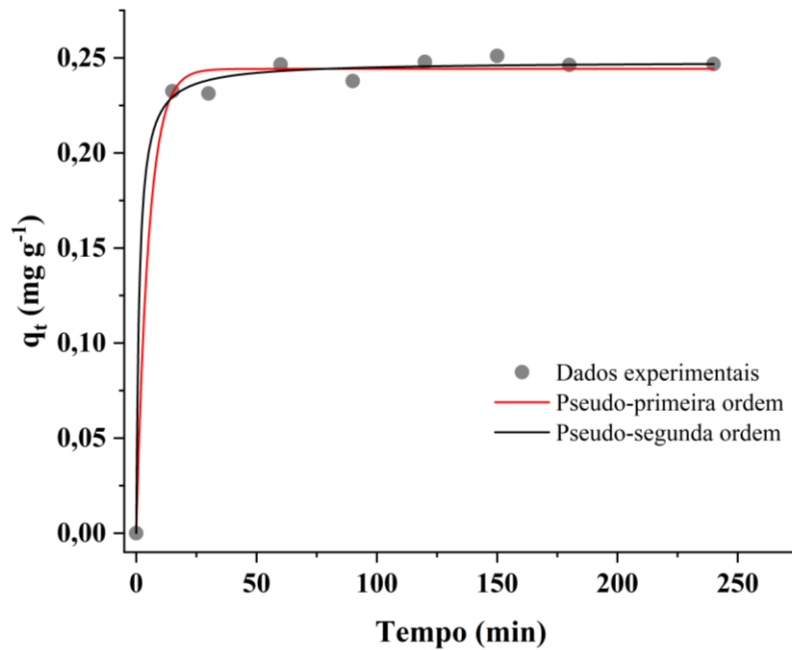


Figura 10. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,03 para Cd.

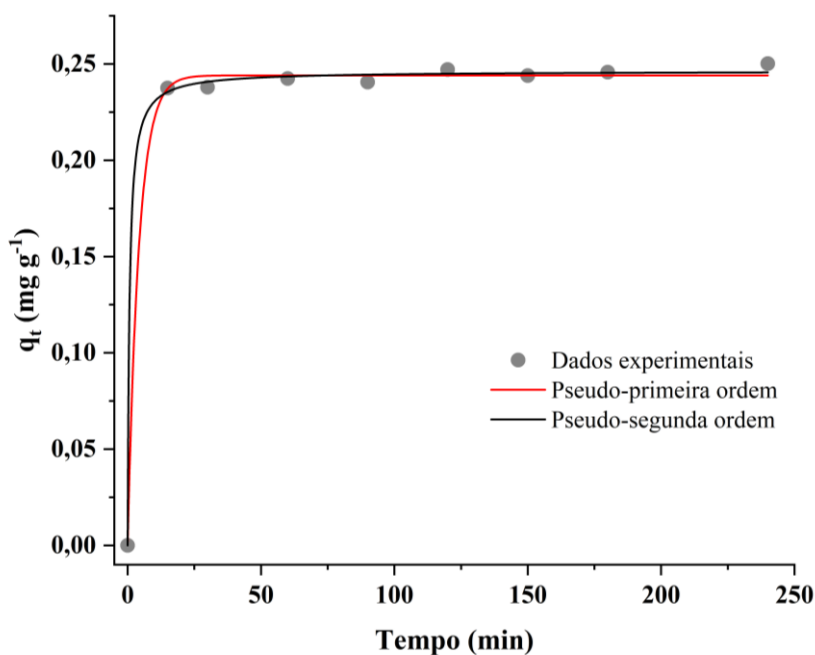


Figura 11. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,02 para Cd.

Observa-se que a adsorção ocorre de maneira rápida nos primeiros minutos de contato, fundamentando assim a capacidade de remoção deste metal. Em valores de pH iniciais 5,88 (natural), pH 3,03 e pH 5,02 a adsorção do Cd começa na capacidade de $0,1618 \text{ mg g}^{-1}$, $0,2324 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,2374 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, e vai aumentando gradativamente até atingir o equilíbrio. É possível observar que em todos os valores de pH o processo entrou em equilíbrio aos 15 min, havendo pequenas oscilações ao decorrer do tempo.

Constata-se que o melhor modelo cinético a se ajustar aos dados experimentais para pH 5,88 (natural), pH 3,03 e pH 5,02 foi o de pseudo-segunda ordem (Tabela 3), observando que neste modelo os coeficientes de determinação estão mais próximos de 1, assim como também apresentaram os menores erros de modelagem, indicando que o q_e experimental se aproxima mais do q_e calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Por meio deste resultado constata-se que o passo limitante do processo seja a quimiossorção, processo no qual ocorrem ligações químicas envolvendo forças de valência entre o adsorvente e adsorvato (OLIVEIRA et al., 2008; FENG et al., 2011; HO e MCKAY, 1998; HO e MCKAY, 2000).

Tabela 3. Parâmetros de modelos cinéticos do processo de adsorção do cádmio

Modelo cinético	pH	$K_1(\text{min}^{-1}) \pm \text{DP}$	$q_e (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{DP}$	R^2	χ^2	h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
Pseudo-primeira ordem	Natural	0,143±0,002	0,181 ± 0,0013	0,997	1,072x10 ⁻⁵	-
	3,03	1,952±0,034	0,244 ± 0,0023	0,994	3,838x10 ⁻⁵	-
	5,02	0,238±0,039	0,244±0,0014	0,998	1,426x10 ⁻⁵	-
Modelo cinético	pH	$K_2(\text{min}^{-1}) \pm \text{DP}$	$q_e (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{DP}$	R^2	χ^2	h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
Pseudo-segunda ordem	Natural	2,439±0,2505	0,186±9,29x10 ⁻⁴	0,999	3,60x10 ⁻⁶	0,0837
	3,03	3,277±1,0369	0,248±0,002	0,997	2,14x10 ⁻⁵	0,2017
	5,02	5,882±1,9013	0,246±0,001	0,998	7,95x10 ⁻⁶	0,3568

R^2 é o coeficiente de determinação do modelo matemático em relação aos dados experimentais; χ^2 indica o valor do erro da modelagem, h_0 = taxa inicial de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem

As Figuras 12, 13 e 14 mostram as curvas referentes ao processo de adsorção do Cu em relação ao tempo de contato. Através das curvas apresentadas foram aplicados modelos cinéticos para diferentes valores de pH.

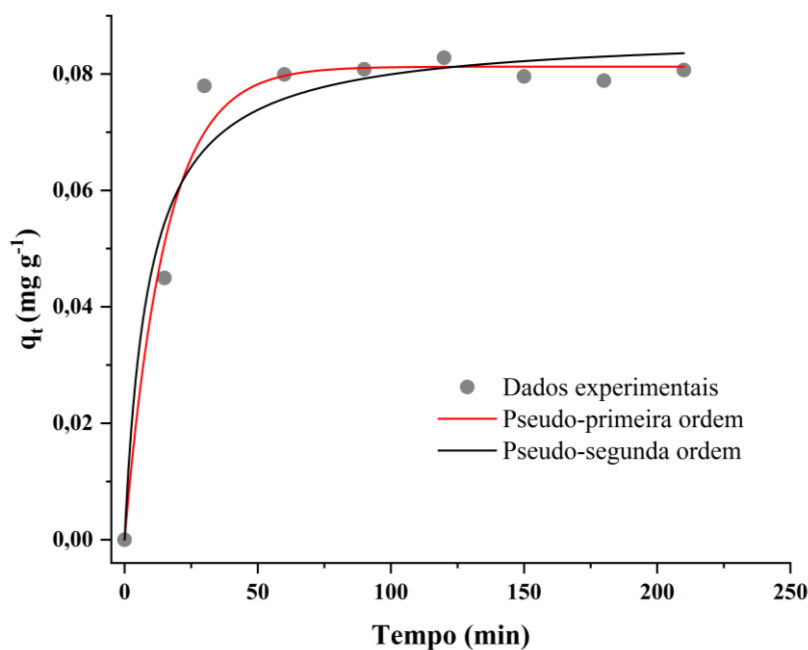


Figura 12. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,88 (natural) para Cu.

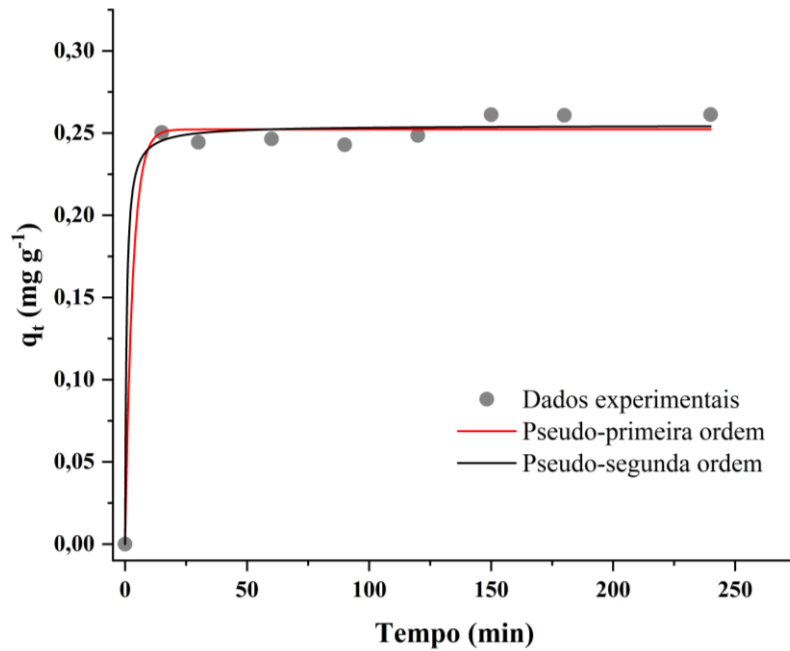


Figura 13. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,03 para Cu.

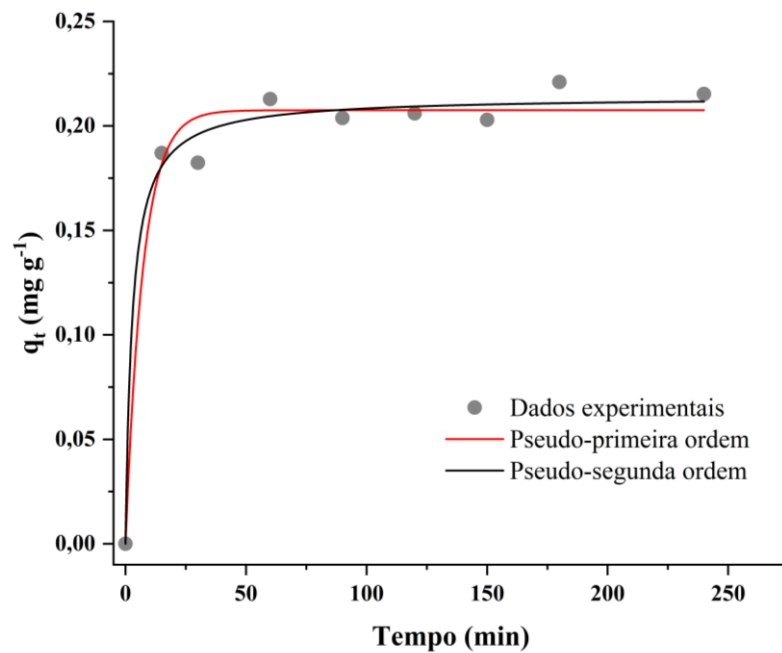


Figura 14. Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,02 para Cu.

Nota-se que a adsorção ocorre nos primeiros minutos de contato, viabilizando que tal processo tem grande capacidade na remoção de Cu em meio aquoso. Ao comparar resultados obtidos pela adsorção do metal Cd é notável que em pH inicial 5,88 (natural) a adsorção do Cu não foi muito significativa, já que a capacidade máxima de adsorção foi de $0,0827 \text{ mg g}^{-1}$. Já

em pH inicial 3,03 há uma alta capacidade adsorptiva nos primeiros 15 min, 0,2503 mg g⁻¹. Para o pH inicial 5,02 a capacidade mínima foi de 0,1823 mg g⁻¹.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados e os parâmetros obtidos pelo ajuste estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de modelos cinéticos do processo de adsorção do cobre

Modelo cinético	pH	K ₁ (min ⁻¹) ± DP	q _e (mg g ⁻¹) ± DP	R ²	χ ²	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	Natural	0,065±0,000	0,081 ± 0,000	0,982	1,592x10 ⁻⁵	-
	3,03	0,323±0,283	0,252 ± 0,003	0,992	6,150x10 ⁻⁵	-
	5,02	0,237±0,04	0,244±0,0014	0,998	1,426x10 ⁻⁵	-
Modelo cinético	pH	K ₂ (min ⁻¹) ± DP	q _e (mg g ⁻¹) ± DP	R ²	χ ²	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo-segunda ordem	Natural	1,272±0,453	0,087±0,003	0,957	3,781x10 ⁻⁵	0,0096
	3,03	6,892±6,645	0,255±0,004	0,993	5,331x10 ⁻⁵	0,4481
	5,02	5,882±1,901	0,246±0,001	0,999	7,95x10 ⁻⁶	0,3559

R² é o coeficiente de determinação do modelo matemático em relação aos dados experimentais; χ² indica o valor do erro da modelagem, h₀= taxa inicial de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem

Diante dos resultados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o melhor em condição de pH 3,03 e pH 5,02, sendo que em pH 5,88 (natural) o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados é possível observar que a utilização da casca do *Eucalyptus urograndis* como bioissorvente demonstrou ser eficiente na remoção de Cd e Cu em solução aquosa. Por meio da sua caracterização, o pH_{PCZ} foi de 4,64. Na Espectroscopia de Infravermelho observaram-se grupos funcionais de celulose, podendo estes contribuir no processo de adsorção. No estudo cinético o melhor modelo ajustado entre os dados avaliados foi o de pseudo-segunda ordem. Por meio deste resultado descreveu-se em qual das ordens a taxa de adsorção foi determinada com base no número de sítios livres. Sugerindo assim, que o processo de adsorção seja de natureza quimiossorptiva.

Os resultados de remoção pelo tempo de contato em função do pH, mostraram que utilizar a casca do híbrido *Eucalyptus urograndis* como bioissorvente pode ser uma alternativa

inovadora para o setor florestal, aproveitando os resíduos arbóreos gerados pela empresa. Para Cd o pH inicial 5,02 apresentou melhor remoção com 96,42%, e para Cu o pH 3,03 apresentou remoção de 92,53%.

Diante dos resultados alcançados por este estudo recomenda-se o uso da casca de *Eucalyptus urograndis* como uma nova alternativa de pós-tratamento de efluentes para as indústrias de papel e celulose. Assim como, sejam realizados testes com efluente real dessa indústria, adotando-se novas concentrações iniciais, outros valores de pH iniciais e tempo de contato. Sendo também necessário analisar demais metais que podem ser encontrados no efluente dessas indústrias e utilização de diferentes biomassas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500023>

ALVARENGA, D. L.; REIS, R. E. dos. **Análise do processo de fabricação do papel utilizando matéria prima reciclada**. Monografia (Engenharia Química) – Universidade de Uberaba, Uberaba – MG, 2018.

ANTUNES, E. C. E. da S. et al. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **Holos**, v. 3, p. 81-97, 2018.

<https://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>

ASSUNÇÃO, A.; XAVIER, C.; VANZETTO, S. C. Lodos ativados vs MBBR no tratamento de efluente de indústria de celulose Kraft, In: 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES, 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro/RJ – Brasil, 2015.

BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.046>

BELTRAN, L. B. et al. Processo de bio sorção de corante utilizando casca de tangerina (*Citrus reticulata*). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 41760-41771, 2020.

<https://doi.org/10.34117/bjdv6n6-641>

BLÁZQUEZ, G. et al. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2649-2654, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.11.007>

BLÁZQUEZ, G. et al. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 5-6, p. 824-833, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.08.003>

BORTOLUZ, J. et al. Isolation, characterization and valorization of lignin from *Pinus elliottii* sawdust as a low-cost biosorbent for zinc removal. **Cellulose**, v. 26, n. 8, p. 4895-4908, 2019.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005**. DOU, Brasília 2011.

CABRAL, A. A.; DE ARAÚJO, H. W. C.; ALMEIDA, M. M. de. Biossorção de íons cobre utilizando a casca de *Mimosa tenuiflora*. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 77963-77982, 2020.

<https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-285>

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 128p. 2000.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica: a produção da polpa marrom ao produto acabado** / editores Jorge Luiz Colodette, Fernando José Borges Gomes. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015.

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. 2010. 132 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

COSTA, J. de A. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no Distrito Federal, para produção de celulose kraft**. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

CUNHA, B. S. **Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis**. Trabalho conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

CRUZ FILHO, P. B. Controle ambiental em fábricas de papel celulose. **Revista Do Serviço Público**, v. 40, n. 4, p. 141-146, 2017.

<https://doi.org/10.21874/rsp.v40i4.2157>

DRAKE, L. R. et al. Chemical modification and metal binding studies of *Datura innoxia*. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 110-114. 1996.

<https://doi.org/10.1021/es950131d>

EL-SAYED, H. E. M.; EL-SAYED, M. M. H. Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review, 2014.

<https://doi.org/10.1155/2014/146769>

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49-54., 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>

FERNANDES A. S. et al. **Cádmio: Fontes de exposição e efeitos tóxicos para o homem**. Autoridade de Segurança Alimentar e Econômica – ASAE, 2011. Disponível em: <<https://www.asae.gov.pt/seguranca-alimentar/riscos-quimicos/cadmio.aspx>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2023.

FREITAS, M. P. A. de. **Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

GAFOOR, A. et al. Elimination of nickel (II) ions using various natural/modified clay minerals: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 2033-2040, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.500>

GIROLETTI, C. L. **Processo oxidativo avançado Uv/H₂O₂ aplicado como póstratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose**. 2017. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2017.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETE, J. L. Produção de polpa Kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, v. 4, n. 2, p. 203-214, 1980.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140-1149. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.054>

HEWITT, L. M., PARROTT, J. L., MCMASTER, M. E. A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper effluents in Canada: Sources and characteristics of bioactive substances. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 9, p. 341–356, 2006. <https://doi.org/10.1080/15287390500195976>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p.115-124, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)

HO. Y. S.; MCKAY, G. The Sorption of Lead (II) Ions on Peat. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3)

HO, Y. S. Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, **Water Research**, v. 40, p. 119-125, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>

HUBBE, M. A. et al. Wastewater Treatment and Reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. **Bio Resources**. v. 11, n. 3, p. 7953-8091, 2016.

IBÁ. **Relatório anual IBÁ 2022**. São Paulo, 2021. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>>. Acesso em: 07 de dezembro 2022.

IBRAHIM, M. N. M. et al. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 377–385, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.044>

KAMALI, M., KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 114, p. 326-342, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.005>

KAMALI, M. et al. Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: advances, challenges and opportunities. **Water Resources and Industry**, v. 21, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100109>

KAPPOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Niger*. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 221-227. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00055-2)

KUMAR, P. A.; RAY, M.; CHAKRABORTY, S. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 141, n. 1-3, p. 130-140, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.004>

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>

LAGERGREN, S.Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakad. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

MAHESHWARI, U.; GUPTA, S. Performance evaluation of activated neem bark for the removal of Zn (II) and Cu (II) along with other metal ions from aqueous 42 solution and synthetic pulp & paper industry effluent using fixed-bed reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, p. 547-557, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.009>

MAJUMDAR, S. et al. Exploring *Planococcus* sp. TRC1, a bacterial isolate, for carotenoid pigment production and detoxification of paper mill effluent in immobilized fluidized bed reactor. **Journal of Cleaner Production**. v. 211, p. 1389-1402, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.157>

MARCELINO, T. O. A. de C. **Modelagem e simulação da etapa de caustificação do processo kraft de extração de celulose**. 2019. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2019.

MARTINS, W. A. et al. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 15, 2015.

MARTINS, B. E. B. et al. Remoção de metais da água utilizando cascas de bananas frescas. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 36806-36817, 2021.
<https://doi.org/10.34117/bjdv7n4-239>

MILANEZ, A. F. Caracterização da concentração de íons nos sistemas de produção industrial de celulose e de recuperação química. **O papel**, v. 68, n. 8, p. 48-83, 2007.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014a.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014b.

OLIVEIRA, F. M. de, COELHO, L. M.; MELO, E. I. de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0557>

OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potencial biosorbents treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p 507-512, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>

ORREGO, R. et al. Assessing wild fish exposure to ligands for sex steroid receptors from pulp and paper mill effluents in the Biobio River Basin, Central Chile. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 256-263, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.092>

PANDEY, S.K.; DIWAN, S.; SONI, R. Review of mathematical modelling of thin layer drying process. **International Journal of Current Engineering and Scientific Research**, v.2, n.1, p.96-107, 2015.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia, 2ª edição, São Paulo: **Cengage Learning**, 2015.

PLICAS, L. M. de A.; CABRAL, D. C. A.; MANZINI, F. F. Adsorção de Cádmio em Solo da Cidade de Neves Paulista. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, p. 01-18, 2013.
<https://doi.org/10.17271/198008279112013495>

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. **The Science of the Total Environment**, 333, p. 37-58, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.017>

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

SAINLEZ, M; HEYEN, G. Comparison of supervised learning techniques for atmospheric pollutant monitoring in a Kraft pulp mill. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 246, p. 329-334, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.cam.2012.06.026>

SHARMA, P.; TRIPATHI, S.; CHANDRA, R. Phytoremediation potential of heavy metal accumulator plants for waste management in the pulp and paper industry. **Heliyon**, v. 6, n. 7, p. e04559, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04559>

SHARMA, P; IQBAL, H. M.N.; CHANDRA, R. Evaluation of pollution parameters and toxic elements in wastewater of pulp and paper industries in India: A case study. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, p. 100163, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04559>

SOUZA, B. J. G. de. et al. **Utilização de cascas de frutas como bioissorvente para remoção de poluentes em efluentes sintéticos**. Dissertação (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, Caraúbas – RN, 2019.

SOUZA, N. B. A. **Adsorção de fármacos a partir do resíduo da casca da Acácia-negra (*Acácia mearnsii* de Wild) moído, tratado e transformado em carvão ativado**. 2022.

SILVEIRA, M. B. **Aplicação de biomassa vegetal como material adsorvente de corantes sintéticos em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2013.

STREY, Leonardo. **Bioissorção de íons metálicos em águas utilizando casca de pinus como material adsorvente alternativo**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2013.

TAN, X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v.125, p.70-85, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

THIPPESWAMY, B., SHIVAKUMAR, C. K., KRISHNAPPA, M. Accumulation potency of heavy metals by *Saccharomyces* sp. Indigenous to paper mill effluent. **Journal of Environmental Research and Development**, v. 6, n. 3, p. 439- 445, 2012.

THIRUNAVUKKARASU, A.; NITHYA, R.; SIVASHANKAR, R. Continuous fixed-bed biosorption process: a review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 8, p. 100188, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100188>

TOMGRAF. **A fabricação de papel**. 2019. Disponível em:

<<https://www.tomgraf.com.br/blog/post/bom-de-saber/a-fabricacao-de-papel>>. Acesso em: 11 de março de 2022.

VOLESKY, B.; NAJA, G. Tecnologia de bioissorção: iniciando uma empresa. **Revista Internacional de Transferência e Comercialização de Tecnologia**, v. 6, n. 2-4, p. 196-211, 2007.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 126-134, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>

XAVIER, A. S. et al. Remoção de cádmio e cromo usando casca de café como adsorvente em processo batelada, In: 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA - COBEQ, São Paulo: Blucher. **Anais...** São Paulo/ SP - Brasil, p. 77-83, 2019.

XIE, Chao et al. Insight into the design of defect electrocatalysts: From electronic structure to adsorption energy. **Materials Today**, v. 31, p. 47-68, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.021>

YAOA, Z.Y.; QIB, J. H.; WANGA, L. H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut Shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 137-143, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.027>

APÊNDICE A

Tabela. Valores para o cádmio

	Tempo (min)	Concentração (mg/L)	qe (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
pH 5,88 (natural)	0	9,17±1,46	-	-
	15	2,70±0,23	0,1618±0,03	70,33±2,64
	30	2,28±0,17	0,1723±0,03	74,87±3,09
	60	1,96±0,07	0,1803±0,03	78,33±2,98
	90	1,86±0,10	0,1828±0,03	79,49±2,40
	120	1,77±0,16	0,1849±0,03	80,50±1,88
	150	1,98±0,12	0,1798±0,03	78,12±3,26
	180	1,91±0,12	0,1816±0,03	78,98±2,27
	240	1,78±0,12	0,1846±0,04	80,21±3,40
pH 3,03	0	10,44±0,05	-	-
	15	1,14±0,66	0,2324±0,02	89,09±6,32
	30	1,18±0,14	0,2313±0,00	88,66±1,41
	60	0,57±0,35	0,2465±0,01	94,51±3,31
	90	0,92±0,07	0,2377±0,00	91,15±0,67
	120	0,52±0,37	0,2478±0,01	95,02±3,50
	150	0,39±0,13	0,2510±0,00	96,24±1,22
	180	0,58±0,34	0,2462±0,01	94,39±3,27
	240	0,56±0,12	0,2468±0,00	94,60±1,08
pH 5,02	0	10,38±0,29	-	-
	15	0,88±0,06	0,2374±0,01	91,54±0,79
	30	0,86±0,39	0,2379±0,01	91,70±3,76
	60	0,68±0,27	0,2424±0,01	93,40±2,87
	90	0,75±0,22	0,2405±0,01	92,70±2,35
	120	0,49±0,23	0,2470±0,01	95,24±2,22
	150	0,62±0,08	0,2439±0,02	93,98±3,52
	180	0,55±0,20	0,2557±0,01	94,72±1,98
	240	0,37±0,15	0,2501±0,01	96,42±1,52

APÊNDICE B

Tabela. Valores para o cobre

	Tempo (min)	Concentração (mg/L)	q _e (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
pH 5,88 (natural)	0	7,62±0,44	-	-
	15	5,83±0,75	0,0449±0,02	23,45±10,47
	30	4,51±0,08	0,0779±0,01	40,73±4,42
	60	4,43±0,33	0,0799±0,02	41,65±7,52
	90	4,39±0,39	0,0808±0,02	42,19±7,28
	120	4,31±0,24	0,0827±0,02	43,19±6,38
	150	4,44±0,23	0,0795±0,02	41,53±5,98
	180	4,47±0,41	0,0788±0,02	41,08±8,27
	240	4,40±0,56	0,0806±0,02	41,99±10,26
pH 3,03	0	11,35±1,30	-	-
	15	1,33±0,65	0,2503±0,05	87,82±6,60
	30	1,57±0,56	0,2443±0,04	85,91±5,98
	60	1,49±0,85	0,2464±0,05	86,51±8,73
	90	1,63±0,78	0,2428±0,02	85,86±5,75
	120	1,40±0,59	0,2485±0,03	87,77±4,76
	150	0,90±0,85	0,2611±0,01	92,53±6,22
	180	0,91±0,34	0,2608±0,02	92,08±2,08
	240	0,89±0,34	0,2612±0,03	92,08±3,19
pH 5,02	0	9,82±0,70	-	-
	15	2,34±0,23	0,1870±0,02	75,98±3,98
	30	2,53±0,39	0,1823±0,02	74,14±4,70
	60	1,31±0,71	0,2128±0,02	86,70±7,24
	90	1,67±0,41	0,2037±0,03	82,75±5,11
	120	1,58±0,17	0,2060±0,02	83,84±2,12
	150	1,71±0,40	0,2028±0,03	82,38±5,20
	180	0,98±0,45	0,2210±0,02	90,04±4,45
	240	1,21±0,14	0,2152±0,02	87,57±2,24