

Artigo

Caracterização das Biomassas Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*) *in natura* e Modificadas com Ácido Cítrico Segundo a Metodologia de Determinação de Grupos Básicos e Ácidos de Boehm

Nascimento, J. M.;* Oliveira, J. D.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (3), no prelo. Data de publicação na Web: 17 de março de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>**Characterizing the Pequi Bark (*Caryocar brasiliense* Camb.) and Teak Sawdust (*Tectona grandis*) Biomasses *in natura*, or Modified with Citric Acid, According to Boehm's Methodology to Set the Basic and Acidic Groups**

Abstract: Water contamination by potentially toxic metals has become evident due to industrial and population growth. Such contamination has been leading to growing environmental and human health issues caused by the high toxicity of these metal species, even at low concentrations. The biosorption process is a low-cost and good-efficiency alternative for metallic species removal. Applying the methodology by Boehm, the present study aims at investigating the amount of basic and acidic groups found on the surface of pequi bark (*Caryocar brasiliense* Camb.) and teak sawdust (*Tectona grandis*) biomasses, *in natura* or modified through citric acid addition. In addition, the biosorption capacity of these biomasses was studied in the Cd(II) and Pb(II) ions aqueous solution. Both biomasses have basic and acidic groups on their surface. The biomass surface changes because the chemical treatment increases the amount of groups found on it. However, the teak sawdust biomass *in natura* showed larger number of basic groups than the modified sawdust biomass. The biosorption study has shown the good biosorptive capacity of the biomasses.

Keywords: Contamination; Metals; Boehm methodology; Biosorption.

Resumo

A contaminação das águas por metais tem se tornado algo evidente devido ao crescimento industrial e populacional, acarretando um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade destas espécies metálicas, mesmo em baixas concentrações. Uma alternativa de baixo custo e boa eficiência para a remoção de espécies metálicas é o processo de bioissorção. Este trabalho teve como objetivo investigar a quantidade de grupos básicos e ácidos segundo a metodologia de Boehm nas superfícies das biomassas casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e serragem de madeira teca (*Tectona grandis*) *in natura* e modificadas com ácido cítrico, além da realização do estudo de capacidade de bioissorção em relação aos íons Cd(II) e Pb(II) em solução aquosa. Ambas as biomassas possuem grupos básicos e ácidos em sua superfície, a modificação da superfície das biomassas por tratamento químico aumentou a quantidade de grupos presentes nas biomassas em estudo, entretanto, a biomassa *in natura* da serragem de madeira teca apresentou maior quantidade de grupos básicos do que a biomassa de serragem modificada. O estudo de bioissorção demonstrou que as biomassas possuem boa capacidade bioissorativa.

Palavras-chave: Contaminação; Metais; Metodologia de Boehm; Bioissorção.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

 jessicanascimento14@hotmail.com

DOI:

Caracterização das Biomassas Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*) *in natura* e Modificadas com Ácido Cítrico Segundo a Metodologia de Determinação de Grupos Básicos e Ácidos de Boehm

Jéssica M. do Nascimento,^{a,*} Jorge D. de Oliveira^b

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Estadual do Maranhão, Centro de Estudos Superiores de Imperatriz, Rua Godofredo Viana, CEP 65900-100, Imperatriz-MA, Brasil.

* jessicanascimento14@hotmail.com

Recebido em 20 de dezembro de 2016. Aceito para publicação em 15 de março de 2017

1. Introdução

2. Materiais e métodos

- 2.1. Obtenção e preparação da casca de pequi *in natura*
- 2.2. Obtenção e preparação da serragem de madeira *in natura*
- 2.3. Preparação do material bioissorvente modificado
- 2.4. Determinação de grupos na superfície de biomassas pelo método de Boehm

3. Resultados e discussão

- 3.1. Estudo referente à quantidade de grupos básicos
- 3.2. Estudo referente à quantidade de grupos ácidos
- 3.3. Capacidade de bioissorção

4. Conclusões

1. Introdução

Com o desenvolvimento desordenado e o constante crescimento industrial e populacional, o número de resíduos gerados por aglomerações urbanas aumentou bastante, acarretando a poluição do solo e dos lençóis freáticos.¹

Os métodos convencionais de tratamento físico-químico, como a coagulação,

floculação, sedimentação, filtração e ozonização,² são frequentemente utilizados para a remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes industriais oriundos de processos galvanoplásticos, metalúrgicos, entre outros. No entanto, estes métodos são de alto custo e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação.³ Já a adsorção é um método eficaz e versátil para a remoção de metais potencialmente tóxicos.⁴

O carvão ativo é um dos principais adsorventes utilizados para a remoção de inúmeros compostos orgânicos.⁵ Entretanto, o alto custo deste adsorvente dificulta a sua implementação.⁶ Contudo, a procura por novos materiais biológicos denominados de biossorventes que possuam baixo custo está sendo incentivada para o processo adsorptivo, sendo conseqüentemente intitulado de biossorção.⁷

Os biossorventes com elevada capacidade de biossorção apresentam diversos grupos funcionais presentes em sua área superficial, estes grupos atuam como sítios ativos de metais durante o processo de biossorção.⁸ Por isso, tornam-se essenciais estudos que visem avaliar a quantidade de grupos básicos e ácidos presentes na superfície do biossorvente.

Na literatura existem muitas biomassas que são citadas como biossorventes de metais potencialmente tóxicos, dentre elas destacam-se a casca de pequi e a serragem de madeira teca, que por serem biomassas de origem vegetal são constituídas de celulose e polissacarídeos, eficientes no processo biossorbitivo.^{9,10}

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) é um fruto originário do cerrado muito consumido em diversos estados brasileiros

(Figura 1a).¹¹ A madeira teca (*Tectona grandis*) (Figura 1b) é muito utilizada na fabricação de móveis, diversas estruturas e pisos, além da construção naval.¹² Devido a isto se torna fundamental dar um destino ambientalmente correto ao exocarpo, casca de pequi, e à serragem de madeira teca oriunda de resíduos de movelarias.

Cabe ressaltar que as biomassas casca de pequi e serragem de madeira teca, assim como diversos outros biossorventes, apresentam metabólitos primários e secundários, que são sítios ativos de ligação de espécies metálicas na biomassa.^{13,14} A presença de grupos ácidos e básicos nestes metabólitos são essenciais para o processo de biossorção.¹⁵ Na literatura, a metodologia de Boehm para caracterização de grupos ácidos e básicos é muito citada pelo fato de ser relativamente simples para quantificar esses grupos presentes na superfície da biomassa.¹⁶

Este trabalho teve como objetivo avaliar a quantidade de grupos básicos e ácidos segundo a metodologia de Boehm nas superfícies das biomassas casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e serragem de madeira teca (*Tectona grandis*), bem como o estudo da capacidade de biossorção em relação aos íons Cd(II) e Pb(II).

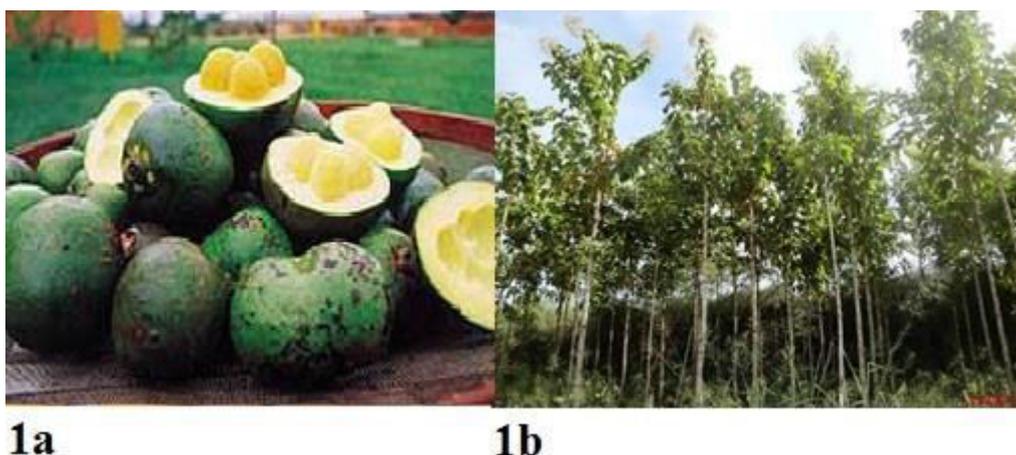


Figura 1. Biomassas em estudo. **1a** – Fotografia de fruta pequi¹⁷ (*Caryocar brasiliense* Camb.); **1b** - Fotografia da árvore teca (*Tectona grandis*)¹⁸

2. Materiais e métodos

Toda vidraria e recipientes, para armazenamento de soluções, utilizados durante o experimento foram lavados com detergente comercial, água destilada, solução de ácido nítrico 10 % v/v e enxaguados com água deionizada.

Os equipamentos utilizados foram: Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) VARIAN-modelo Espectra AA/55; estufa de secagem FANEM – modelo 515; balança analítica digital, NETTLE, modelo Toledo AG45; mesa agitadora orbital TECNAL, modelo TE-140 e liquidificador industrial, 10 litros em aço inox - metalurgica Camargo.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico P.A., as soluções padrões de Cd(II) e Pb(II) foram preparadas utilizando-se os sais $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ambos adquiridos pela Vetec. Para acidificar as soluções contendo íons de cádmio e de chumbo foi utilizado ácido cítrico (Vetec). Também foram utilizadas soluções padrões de ácido clorídrico, hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio e carbonato de sódio (Vetec).

2.1. Obtenção e preparação da casca de pequi *in natura*

As amostras de pequi foram adquiridas na cidade de Imperatriz-MA, em seguida foram retirados os frutos. As cascas (exocarpo) foram secas em estufa a 40 °C, trituradas e posteriormente peneiradas em peneira de 0,045 mm, e armazenadas em frasco de polietileno de cor escura a temperatura ambiente ($\pm 28^\circ\text{C}$).

2.2. Obtenção e preparação da serragem de madeira *in natura*

O pó de serragem de teca (*Tectona grandis*) foi fornecido pela Nobleinvest

Atividades Rurais LTDA. O material foi peneirado a fim de se obter granulométrica mais homogênea em peneiras de 0,045 mm e condicionada em frasco de polietileno de cor escura a temperatura ambiente ($\pm 28^\circ\text{C}$).

2.3. Preparação do material bioissorvente modificado

Um grama de serragem de madeira teca e casca de pequi *in natura* foi reagido, separadamente, com 20 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. As misturas foram agitadas por 2 h e o líquido de ambas foi descartado. A serragem e a casca de pequi foram então lavadas, com água deionizada, repetidas vezes, e secas a 55 °C, durante 24 h.

A serragem de teca e casca de pequi lavadas com NaOH foram adicionadas a uma solução 1,2 mol.L⁻¹ de ácido cítrico na proporção de 8,3 mL de solução por grama de material bioissorvente. As misturas foram agitadas durante 30 min e o líquido foi descartado. As duas biomassas foram secas a uma temperatura de 55 °C por 24 h. Decorrido esse tempo de secagem, a temperatura foi aumentada para 120 °C e mantida durante 90 min. As biomassas foram lavadas com água deionizada (60-80 °C), repetidas vezes, e seca a 55 °C por 24 h.

2.4. Determinação de grupos na superfície de biomassas pelo método de Boehm

2.4.1. Determinação de grupos básicos

A determinação de grupos básicos na superfície das biomassas casca de pequi e serragem de madeira teca foi realizada seguindo o método de Boehm.¹⁹ Aproximadamente 0,5 g da biomassa foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, no qual foram acrescentados 50 mL de

solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. O erlenmeyer foi fechado com filme plástico e submetido à agitação, à temperatura ambiente durante 24 horas.

Decorrido o tempo de agitação, filtrou-se a mistura e retirou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado para se titular com solução padrão de NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador. Foi feita uma prova em branco, tomando-se 10 mL de solução padrão de HCl sem adição dos biossorbentes preparados e titulando-se com a solução padrão de NaOH. Todas as determinações foram feitas com

três repetições. A quantidade de grupos foi calculada pela Equação 1. Para obter-se a quantidade de grupo por grama de serragem e pequi, divide-se o valor obtido pela massa dos biossorbentes. Sendo (V_b) e (V_{am}) os volumes das soluções padrões de NaOH gasto nas titulações do branco e das amostras, respectivamente em mL, (V_t) o volume da solução de HCl usada na experiência de biossorção em mL, e (V_{al}) o volume da alíquota do filtrado tomado para titulação em mL.

$$mEq = \frac{V_t \cdot V_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad \text{Eq. 1}$$

2.4.2. Determinação de grupos ácidos

A quantificação de grupos ácidos na superfície das biomassas em estudo foram determinadas seguindo o método de Boehm,¹⁹ no qual três amostras de 0,5 g das biomassas foram pesadas e transferidas para erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de solução padrão de NaOH, NaHCO₃ e Na₂CO₃ todos na concentração de 0,1 mol.L⁻¹. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e submetidos à agitação, à temperatura ambiente durante 24 horas.

Decorrido o tempo de agitação, filtrou-se a mistura e retirou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado, o qual foi titulado com solução padrão de NaOH. No caso da titulação das amostras com Na₂CO₃ e NaHCO₃, a uma alíquota de 10 mL do filtrado acrescentou-se 15 e 20 mL, respectivamente, de solução padrão de HCl, ferveu-se a solução, resfriou-se a temperatura ambiente e titulou-se com uma solução padrão de NaOH, usando como indicador fenolftaleína. Utilizou-se um branco de cada solução básica em duplicata e titulou-se da mesma forma. A quantidade de grupos ácidos foi calculada pela mesma

equação que se calcula a de grupos básicos, sendo que há apenas a inversão entre a diferença de V_{am} e V_b . Na Figura 2 está a representação esquemática do método de Boehm para grupos ácidos.

As quantidades de grupos ácidos, sendo estes carboxílicos, lactônicos e fenólicos em miliequivalente (Meq) foi definida a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação dos ensaios realizados com as soluções de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e o branco (ausência de biomassa), sendo que a quantidade de grupos carboxílicos é determinada apenas com o ensaio de bicarbonato de sódio, Equação (2), os grupos lactônicos são encontrados a partir da diferença entre o volume gasto com a amostra de carbonato de sódio e de bicarbonato de sódio, Equação (3), e os grupos fenólicos a partir da diferença entre o volume gasto no ensaio com hidróxido e o carbonato de sódio, Equação (4). Nestes casos, a sigla (G_c) representa grupos carboxílicos, (G_L) os grupos lactônicos, (G_F) os grupos fenólicos e (V) o volume gasto na titulação em mL.

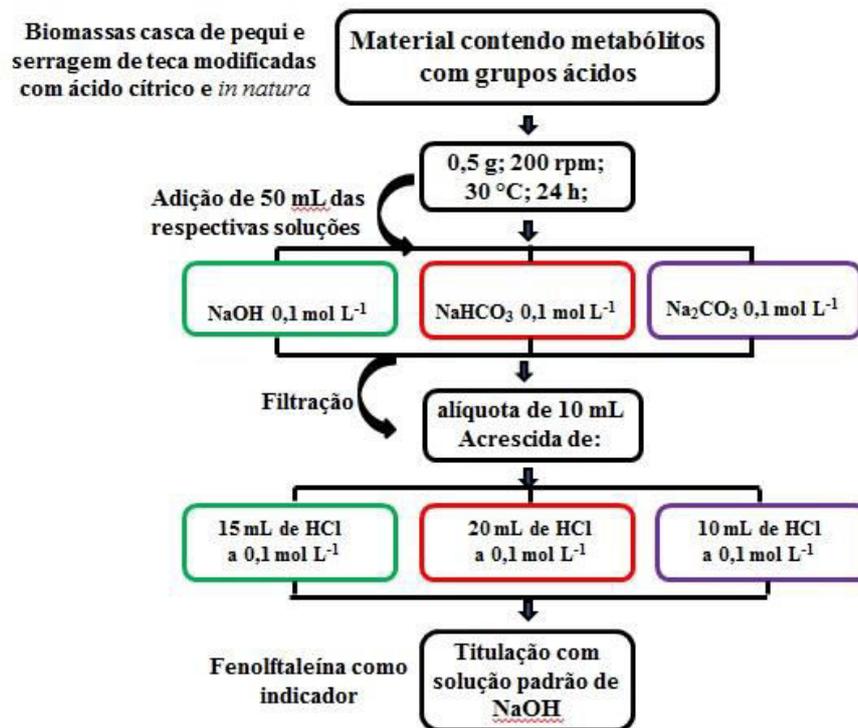


Figura 2. Representação esquemática do método de Boehm para grupos ácidos

$$G_C = V_{\text{bicarbonato de sódio}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$G_L = V_{\text{carbonato de sódio}} - V_{\text{bicarbonato de sódio}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$G_F = V_{\text{hidróxido de sódio}} - V_{\text{carbonato de sódio}} \quad \text{Eq. 4}$$

2.4.3. Capacidade de biossorção do biossorvente *in natura* e modificado

Os experimentos para determinar a capacidade de biossorção do material modificado com ácido cítrico e o *in natura* foram realizados com duas repetições, utilizando-se ensaios descontínuos sob agitação. Os frascos erlenmeyers continham 0,3 g da biomassa e 20 mL de solução sintética bielemtar de Cd(II) e Pb(II) em uma concentração de 25 mg.L⁻¹ e pH 5. Os frascos foram mantidos sob agitação a rotação de 20 rpm, temperatura ambiente (± 28 °C) durante 12 horas.

Decorrido o tempo de contato, as suspensões foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 μm . A capacidade de biossorção do biossorvente, representada pela letra (q), que neste estudo é expressa em (mg do metal kg⁻¹ do biossorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos de biossorção, usando-se a Equação 5,² onde (q) representa a capacidade de biossorção em mg.kg⁻¹, (C₀) a concentração inicial de íons metálicos em mg.L⁻¹, (C₁) a concentração final íons metálicos em mg.L⁻¹, (m) a massa do biossorvente em gramas, e (V) representa o volume da solução em litros.

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad \text{Eq. 5}$$

3. Resultados e discussão

3.1. Estudo referente à quantidade de grupos básicos

Na Tabela 1 está representada a quantidade de grupos básicos encontrados nos bioSORVENTES serragem de madeira teca e casca de pequi em mEq.g^{-1} . A presença de grupos funcionais na superfície de bioSORVENTES são essenciais para o processo

de bioSORÇÃO por poderem contribuir retendo a espécie metálica.²⁰

Os resultados demonstram que a modificação com ácido cítrico influenciou na quantidade de grupos básicos presentes na superfície das biomassas em estudo. A serragem *in natura* apresentou quantidade considerável de grupos básicos em sua superfície, sendo inclusive superior à biomassa casca de pequi. Entretanto, com a modificação, a quantidade de grupos básicos apresentada pela biomassa serragem modificada sofreu redução em relação à biomassa sem modificação.

Tabela 1. Quantidade de grupos básicos presentes nas biomassas em estudo

Grupos (mEq.g^{-1})	pequi modificado	pequi <i>in natura</i>	serragem modificada	serragem <i>in natura</i>
Básicos	218,50±0,029	22,17±0,028	300,84±0,029	893,00±0,027

A quantificação de grupos básicos pelo método de Boehm de carvões ativados a base de serragem de carvalho evidenciaram que os carvões ativados com ácido fosfórico apresentaram menor quantidade de grupos básicos, sendo cerca de três vezes inferior à quantidade encontrada nos carvões que permaneceram sem modificações.²¹

A biomassa casca de pequi exibiu comportamento inverso, na biomassa *in natura* foi encontrada a menor quantidade de grupos básicos em relação a outras biomassas, a modificação com ácido cítrico provocou o aumento de grupos básicos na superfície da biomassa casca de pequi modificada.

A redução de grupos básicos exibida pela biomassa de serragem de madeira teca modificada e o aumento de grupos básicos encontrado na biomassa casca de pequi modificada foram induzidos pelo tratamento efetuado com ácido cítrico nas biomassas, o que influenciou a capacidade de troca iônica das biomassas em estudo. Pelo fato das plantas possuírem altas concentrações de grupos superficiais ácidos e comportamento

típico de materiais catiônicos fracos, designou-se hipoteticamente que o mecanismo de bioSORÇÃO ocorra mediante reações de troca iônica.²²

Os ensaios com a oxidação de carvões ativados do endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) com soluções de HNO_3 evidenciaram que a superfície do carvão ativado com uma solução de HNO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, apresentou $0,36 \text{ mEq g}^{-1}$ de grupos básicos enquanto a amostra de carvão ativado fisicamente com vapor d'água apresentou maior quantidade de grupos básicos $0,7 \text{ mEq g}^{-1}$.¹⁵

A caracterização da superfície de carvão ativado produzido a partir das cascas de amendoim (*Arachis hypogaea*) mostrou que o bioSORVENTE analisado praticamente não apresentou grupos básicos, sendo encontrado aproximadamente $0,002 \text{ mEq g}^{-1}$.²³

A quantidade de grupos básicos presentes nas biomassas em estudo pode ser representada em ordem decrescente da seguinte forma: serragem *in natura* >

serragem modificada > pequi modificado > pequi *in natura*.

3.2. Estudo referente à quantidade de grupos ácidos

Na Tabela 2 estão representados os valores encontrados referentes à quantidade de grupos ácidos presentes nas biomassas em estudo.

Pode-se observar pelos resultados descritos na Tabela 2 que a casca de pequi e a serragem de madeira teca possuem grupos carboxílicos em sua superfície, sendo o maior número encontrado nas biomassas que receberam tratamento com ácido cítrico, pois o objetivo deste tratamento era aumentar a quantidade desses grupos na superfície dos biossorventes em estudo. A presença de grupos ácidos promove um caráter mais hidrofílico ao biossorvente, proporcionando a interação da espécie metálica dissolvida em meio aquoso.²⁰

Tabela 2. Grupos ácidos presentes nos biossorventes em estudo

Grupos (mEq.g ⁻¹)	Pequi modificado	Pequi <i>in natura</i>	Serragem modificada	Serragem <i>in natura</i>
Carboxílicos	715,77±0,029	345,17±0,027	679,44±0,029	130,80±0,029
Lactônicos	698,64±0,028	*	*	*
Fenólicos	*	*	*	*

*Abaixo do limite de detecção

Em relação às biomassas *in natura*, a que teve maior número de grupos carboxílicos foi o pequi, mostrando que tanto no modificado quanto no *in natura* o número de grupos carboxílicos em sua superfície supera o da serragem de teca. A modificação da serragem de madeira paraju (*Manilkara longifolia*) por ácido cítrico influenciou no aumento de grupos carboxílicos,²⁴ resultado semelhante ao obtido neste trabalho.

A quantificação de grupos ácidos de carvões ativados a base de serragem de carvalho demonstraram que a modificação com ácido fosfórico aumentou cerca de duas vezes mais o número de grupos ácidos do que nos carvões que ficaram sem modificação.²⁰

A oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) com soluções de HNO₃ mostraram que este material ativado fisicamente com vapor d'água apresentou grupos básicos em sua superfície e apenas um tipo de grupo ácido,

sendo este o fenólico em pequena quantidade, aproximadamente 0,04 mEq g⁻¹.¹⁵

A quantificação de grupos ácidos pelo método de Boehm revelou que as biomassas de araucária, eucalipto e pinus apresentaram grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos em sua superfície.²⁵

Apenas o pequi modificado apresentou grupos lactônicos em sua superfície, e nas outras biomassas estudadas estes grupos estavam abaixo do limite de detecção. Ambos os estudos realizados com as biomassas modificadas e *in natura* demonstraram que os grupos fenólicos também estavam abaixo do limite de detecção. Logo, a quantificação de grupos fenólicos e lactônicos nas biomassas deve ser feita com o uso de outros métodos, tais como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e Raman.

3.3. Capacidade de biossorção

Na Tabela 3 estão representados os valores encontrados para a capacidade de biossorção das biomassas serragem de madeira teca e casca de pequi, modificadas e *in natura* em relação aos íons Cd(II) e Pb (II).

A introdução de grupos carboxilas na superfície da biomassa tem por objetivo aumentar a capacidade biossorriva do material biossorvente.²² No entanto, constatou-se, para ambos biossorrventes, que o tratamento com ácido cítrico não influenciou a capacidade de biossorção.

Tabela 3. Capacidade de biossorção em mg kg⁻¹ referente aos íons Cd(II) e Pb(II)

Biomassa	Cd(II)	Pb(II)
casca de pequi modificada	47,8±0,019	116,4±0,019
casca de pequi <i>in natura</i>	60,6±0,018	124,1±0,019
serragem de madeira teca modificada	59,7±0,017	117,4±0,019
serragem de madeira teca <i>in natura</i>	52,8±0,019	118,6±0,019

Esse comportamento pode estar relacionado às condições físico-químicas (pH, temperatura e tempo de contato) das soluções utilizadas neste experimento, além da concentração de ácido cítrico utilizada e a proporção usada para quantidade de biomassa por volume de solução de ácido cítrico.

Nos ensaios com casca de mandioca (*Manihot esculenta*) e casca de limão (*Citrus limonum*)²⁶ a melhor capacidade de biossorção encontrada para o íon Cd(II) foi na concentração de 1,5 mol.L⁻¹ de ácido cítrico, sendo que durante o processo de modificação das biomassas foram trabalhadas a proporção de 5 g de biossorvente por 25 mL de solução de ácido cítrico durante 120 minutos a 110 °C, enquanto que nesta pesquisa foram realizados ensaios com 1,2 mol.L⁻¹ de ácido cítrico na proporção de 1 g de biossorvente por 8,3 mL de solução de ácido cítrico durante 720 minutos a 28 °C.

No entanto, os ensaios com as biomassas de casca de mandioca (*Manihot esculenta*) e casca de limão (*Citrus limonum*), que foram modificadas com ácido cítrico, evidenciaram que a presença de grupos hidroxila e carbonila na superfície das biomassas

garantem grande afinidade ao Hg(II), mostrando que a modificação favoreceu o processo de biossorção.²⁶

As capacidades de biossorção encontradas para o metal potencialmente tóxico Pb(II) não sofreram influência segundo a modificação com ácido cítrico, algo que também foi constatado para o íon Cd(II).

A modificação química por ácido cítrico da biomassa do endocarpo do murici (*Byrsonima crassifolia*) influenciou na capacidade de biossorção de Cd(II) e Ni(II), pois as melhores capacidades de sorção foram encontradas na biomassa modificada.²⁷

As biomassas *in natura* detiveram boas capacidades de biossorção devido ao fato de suas estruturas químicas serem compostas principalmente por biopolímeros como lignina, celulose e hemi-celulose, como foi verificada para as biomassas de casca de mandioca (*Manihot esculenta*) e casca de limão (*Citrus limonum*) que detiveram alto potencial de remoção de íons Hg(II).²⁶

Entretanto quando se compara a capacidade de biossorção em relação à modificação das biomassas por ácido cítrico observa-se que, com exceção da biomassa serragem modificada, ambas as biomassas *in*

natura apresentaram melhor capacidade de bio-sorção das espécies metálicas do que as modificadas.

4. Conclusões

A determinação de grupos ácidos e básicos segundo o método de Boehm demonstrou que as biomassas em estudo possuem estes grupos em sua superfície. A biomassa de serragem de madeira teca possui em relação à casca pequi uma maior quantidade de grupos básicos, sendo que o maior número foi encontrado na serragem *in natura* (893 mEq.g⁻¹) e a menor quantidade de grupos básicos foi encontrada na casca de pequi *in natura* (22,17 mEq.g⁻¹).

O estudo referente aos grupos ácidos evidenciou que tanto o pequi como a serragem de madeira teca, seja modificada ou *in natura* possuem grupos carboxílicos em sua superfície. O maior número de grupos carboxílicos foi encontrado como já se esperava nas biomassas modificadas com ácido cítrico.

O estudo da capacidade de bio-sorção em relação aos íons Cd(II) e Pb(II) demonstrou que as biomassas possuem boa capacidade bio-sorptiva e que a modificação das biomassas por ácido cítrico não influenciou a sorção das espécies metálicas em estudo. Entretanto as melhores capacidades de bio-sorção foram encontradas para o íon Pb(II), cerca de duas vezes mais do que a apresentada para o íon Cd(II).

Agradecimentos

A fundação de Amparo e Pesquisa do Maranhão – FAPEMA.

Referências Bibliográficas

- ¹ Mudhoo, A.; Garg, V. K.; Wang, S. Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry Letters* **2012**, *10*, 109. [CrossRef]
- ² Muñoz, A. R. N.; Urbina M. C. C.; Cristiani, E. Chromium biosorption from Cr (VI) aqueous solutions by *cupressus lusitanica bark*: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Plos One* **2015**, *10*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ³ Krowiak A. W.; Szafran, R. G.; Modelski, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* **2011**, *265*, 126. [CrossRef]
- ⁴ Qi, B. C.; Aldrich C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 5595. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵ Nascimento, J. M.; Oliveira, J. D. Caracterização das biomassas serragem de madeira Teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) pelo efeito do Ponto de Carga Zero. *Revista de Química Industrial* **2014**, *742*, 24. [Link]
- ⁶ Gupta V. K.; Jain, C. K.; Ali, I.; Sharma, M.; Saini, V. K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. *Water Research* **2003**, *37*, 4038. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Kang C. H.; Kwon, Y. J.; So, J. S. Bioremediation of heavy metals by using bacterial mixtures. *Ecological Engineering* **2016**, *89*, 64. [CrossRef]
- ⁸ Zago, J. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, 2010. [Link]
- ⁹ Jain, C. K.; Malik, D. S.; Yadav, A. K. Applicability of plants based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. *Environmental Processes* **2016**, *3*, 495. [CrossRef]
- ¹⁰ Nascimento, J. M.; Santos, J. J. S.; Oliveira, J. D. Competitive biosorption of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) using fungal biomass *Pycnoporus sanguineus*. *Journal of Environment & Biotechnology Research* **2017**, *6*, 123. [Link]

- ¹¹ Carrazza, L. R.; D'Ávila, L. C. C. *Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do pequi (Caryocar brasiliense)*. 2a. ed., Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPAN): Brasília, 2010. [Link]
- ¹² Brocco, V. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. [Link]
- ¹³ Silva, C. M. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, 2013. [Link]
- ¹⁴ Zhao, M.; Xu, Y.; Zhang, C.; Rong, H.; Zeng, G. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2016**, *100*, 6509. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Guimarães, I. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2006. [Link]
- ¹⁶ Souza, R. S.; Carvalho, S. M. L.; Garcia Júnior, M. R. L.; Sena, R. S. F. Adsorção de cromo(VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amazônica* **2009**, *39*, 661. [Link]
- ¹⁷ Sítio Arara/BBPEQUI. Disponível em: <<http://www.arara.fr/BBPEQUI.html>>. Acesso em: 9 março 2017.
- ¹⁸ Sítio Panorâmico. Disponível em: <<http://www.panoramio.com/photo/104318792>> Acesso em: 9 março 2017.
- ¹⁹ Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 759. [CrossRef]
- ²⁰ Silva, N. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2012. [Link]
- ²¹ Alzaydien, A. S. Physical, chemical and adsorptive characteristics of local oak sawdust based activated carbons. *Asian Journal of Scientific Research* **2016**, *9*, 45. [CrossRef]
- ²² Schneider, I. A. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. [Link]
- ²³ Santos, F. A.; *Tese de Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2013. [Link]
- ²⁴ Rodrigues, R. F.; Trevenzoli, R. L.; Santos, L. R. G.; Leão, V. A.; Botaro, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental* **2006**, *11*, 21. [Link]
- ²⁵ Nunes, A. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2014. [Link]
- ²⁶ Tejada, C.; Ortiz, A. V.; Jaraba, L. E. G. Kinetics of adsorption in mercury removal using cassava (*Manihot esculenta*) and lemon (*Citrus limonum*) wastes modified with acid citric. *Ingeniería Universidad Bogotá (Colombia)* **2015**, *19*, 283. [CrossRef]
- ²⁷ Monroy-Figueroa, J.; Mendoza-Castilho, D. I.; Bonilla-Petriciolet, A.; Pérez-Cruz, M. A. Chemical modification of Byrsonima crassifolia with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2015**, *12*, 2867. [CrossRef]