



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
FACULDADE DE QUÍMICA**

**LUCIANE DA ROCHA SILVA**

**USO DO PÓ DO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BIODSORVENTE DOS  
METAIS Zn(II) E Ni(II)**

**Belém  
2015**

LUCIANE DA ROCHA SILVA

**USO DO PÓ DO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BIOSSORVENTE DOS  
METAIS Zn(II) E Ni(II)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial do Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Helena Tavares Pinheiro.

Belém  
2015

---

Silva, Luciane da Rocha

Uso do pó do caroço de açaí como bioissorvente dos metais Zn(II) e Ni(II) / Luciane da Rocha Silva. – 2015.

74 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Helena Tavares Pinheiro

1. Adsorção. 2. Biomassa. 3. Bioissorvente. 4. Caroço do açaí. I. Pinheiro, Marta Helena Tavares, *orient.* III. Título.

CDD. 22. ed.: 541.335

---

LUCIANE DA ROCHA SILVA

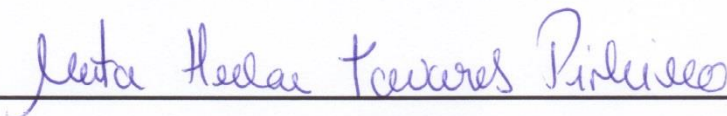
**USO DO PÓ DO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BISSORVENTE DOS  
METAIS Zn(II) E Ni(II)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial do Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará.

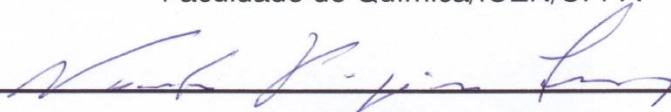
Data da Apresentação: 11 de fevereiro de 2015.

Conceito: EXCELENTE

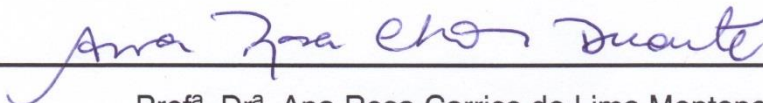
**Banca Examinadora**



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Helena Tavares Pinheiro  
Faculdade de Química/ICEN/UFPA – Orientadora



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanda Porpino Lemos  
Faculdade de Química/ICEN/UFPA - Membro



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Rosa Carricho de Lima Montenegro Duarte  
Faculdade de Química/ICEN/UFPA - Membro

À minha mãe Marinilza, a  
pessoa mais importante  
da minha vida, pela fé,  
esperança e amor por  
mim.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, o autor da vida e Jesus, autor e consumidor da minha fé.

A professora Marta Pinheiro, por toda paciência, confiança e generosidade dispensada durante estes dois anos de convívio, mesmo em meio aos percalços, minhas limitações e falhas.

Aos meus irmãos, Ana Lucy e Luciano Rocha, tão amigos e incentivadores dessa jornada.

A minha tia Neuza Salles (*in memoriam*) pelo encorajamento e carinho, e a Rosane Salles, prima querida, pela palavra de encorajamento em todos os momentos.

A Emmena Damasceno, minha sempre melhor amiga.

Ao meu primo Nilson Coimbra, pelo grande apoio nessa reta final. Você foi muito importante!

A minha querida “Equipe Fominha”: Luciano Vieira, Lorena Soares, Jean Sanger e Letícia Passos, que foi fundamental nessa conquista. Colegas que tornaram-se amigos!

A Bianca Alves, do Grupo de Espectrometria Analítica Aplicada (GEAAP), pela paciência nas horas de ensinamentos e análises no laboratório que tornaram esse trabalho possível.

As professoras Regina Müller, pelas conversas, ensinamentos, incentivo e carinho e, a professora Kelly Dantas pela confiança e ajuda.

A Argemiro Neto e Márcia Freitas, secretários da Faculdade de Química e Laboratório de Ensino de Química, respectivamente, pela solicitude sempre que precisei de materiais e informações.

A toda minha família Rocha e amigos, de perto e de longe, por toda sua rede de suporte e amor.

A VALE S.A. e UFPA pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de iniciação científica (PARD) e pela oportunidade de desfrutar desse tempo tão precioso.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o emprego do pó do caroço de açaí como bioissorvente na remoção de íons zinco e níquel em meio aquoso. A capacidade de remoção do bioissorvente foi avaliada em ensaios de batelada, sendo estudados os parâmetros de equilíbrio utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, a cinética pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e a espontaneidade do processo de adsorção. No intervalo de concentração estudado, a adsorção de Zn(II) no pó do caroço de açaí correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,9980$ ) e para o Ni(II) o modelo de Langmuir, com ( $R^2 = 0,9899$ ) obteve melhor correlação. O valor de  $q_e$  calculado e  $q_e$  experimental indicam uma reação de pseudo-segunda ordem para os dois íons estudados. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi  $24,69 \text{ mg g}^{-1}$  para o zinco e para o níquel igual a  $3,30 \text{ mg g}^{-1}$ , porém satisfatório quando comparado a outros bioissorventes *in natura*, segundo o modelo de Langmuir. O processo de adsorção dos íons Zn(II) e Ni(II) é favorável e espontâneo ( $\Delta G^\circ = -14,81 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-23,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) respectivamente e passível de dessorção. Esses resultados podem ser considerados satisfatórios para um material *in natura*, o qual removeu mais de 33,5 % de íons Zn(II) e 25,16% dos íons Ni(II) presentes em soluções aquosas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bioissorvente, biomassa residual, zinco, caroço de açaí.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema resumido da bioissorção de metais pesados em solução aquosa por biomassa.....	23
<b>Figura 2.</b> O açazeiro ( <i>Euterpe oleracea</i> , Mart).....	26
<b>Figura 3.</b> Fruto do açai. ....	26
<b>Figura 4.</b> Produção de Açai no Brasil em 2012 .....	27
<b>Figura 5.</b> Cadeia produtiva do açai.....	28
<b>Figura 6.</b> Caroços de açai com a borra resultante do despulpamento mecânico.....	29
<b>Figura 7.</b> Caroços de açai em sacos de amianto despejados em via pública .....	29
<b>Figura 8.</b> Caroços de açai jogados junto com o lixo as margens do canal São Joaquim, Belém - PA. ....	30
<b>Figura 9.</b> Esquema representativo do adsorbato, adsorvente e adsorção .....	31
<b>Figura 10.</b> Formas típicas de isotermas de adsorção .....	33
<b>Figura 11.</b> Rejeito de caroço de açai. ....	41
<b>Figura 12.</b> Pó do caroço de açai triturado e peneirado. ....	41
<b>Figura 13.</b> Ensaio de bioissorção em mesa agitadora orbital Lab Liner shaker. ....	44
<b>Figura 14.</b> Micrografia do pó do caroço de açai (60 mesh).....	47
<b>Figura 15.</b> Micrografia do pó do caroço de açai (60 mesh).....	48
<b>Figura 16.</b> Espectro infravermelho do pó do caroço do açai (60 mesh). ....	49
<b>Figura 17.</b> Relação entre o tamanho da partícula do pó do caroço de açai e o percentual de remoção dos íons $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ pelo pó do caroço de açai.....	50
<b>Figura 18.</b> Influência da massa do pó do caroço de açai no processo de bioissorção dos íons $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ . ....	51
<b>Figura 19.</b> Influência do tempo de contato do processo de bioissorção dos íons $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ pelo pó do caroço de açai. ....	52
<b>Figura 20.</b> Influência do pH no processo de bioissorção dos íons $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ pelo pó do caroço de açai.....	53
<b>Figura 21.</b> Modelo cinético de pseudo-primeira ordem de bioissorção para os íons $Zn(II)$ e $Ni(II)$ .....	54
<b>Figura 22.</b> Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os íons $Zn(II)$ e $Ni(II)$ empregando o pó do caroço do açai. ....	55
<b>Figura 23.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich linearizada para bioissorção do íon $Zn(II)$ . ....	57
<b>Figura 24.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich linearizadas para bioissorção do íon $Ni(II)$ . ....	57

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Limites de lançamento de efluentes e de potabilidade da água. ....	17
<b>Tabela 2.</b> Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes. ....	21
<b>Tabela 3.</b> Estudos realizados sobre a remoção de íons metálicos por biomassas residuais. ....	25
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre a quimissorção e a fisissorção. ....	32
<b>Tabela 5.</b> Relação entre o fator $K_R$ e o tipo de isoterma.....	35
<b>Tabela 6.</b> Correlação entre os valores da variação da energia livre de Gibbs e o tipo de adsorção. ....	37
<b>Tabela 7.</b> Concentrações pontuais dos elementos maiores e menores (%) no pó do caroço do açaí .....	48
<b>Tabela 8.</b> Grupos funcionais mais significativas presentes no pó do caroço do açaí.....	49
<b>Tabela 9.</b> Produtos de solubilidade, pH limite e reações de precipitação dos hidróxidos zinco e níquel.....	53
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para remoção de Zn(II) e Ni(II) pelo pó do caroço do açaí.....	56
<b>Tabela 11.</b> Constantes de adsorção para os íons Zn(II) e Ni(II) no pó do caroço de açaí.....	58
<b>Tabela 12.</b> Comparação da capacidade de remoção (modelo de Langmuir) entre diferentes bioissorventes para o Zn(II).....	59
<b>Tabela 13.</b> Comparação da capacidade de remoção (modelo de Langmuir) entre diferentes bioissorventes para o Ni(II).....	60
<b>Tabela 14.</b> Composição das soluções de dessorção e razões para a dessorção de Ni(II).....	61
<b>Tabela 15.</b> Resumo dos valores obtidos nos ensaios empregando o pó do caroço do açaí como bioissorvente. ....	62

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	14
2.1 OBJETIVO GERAL .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
3.1 METAIS PESADOS .....	15
3.1.1 Níquel .....	17
3.1.2 Zinco .....	19
3.2 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	20
3.3 BIOSSORÇÃO .....	22
3.4 BIOSSORVENTES .....	23
3.4.1 Bioissorventes de Biomassa Residual .....	24
3.5 AÇAI .....	25
3.5.1 Caroco do Açai .....	28
3.6 ADSORÇÃO .....	30
3.6.1 Tipos de Adsorção .....	32
3.6.2 Isotermas de Adsorção .....	33
3.6.3 Modelo de isoterma de Langmuir .....	34
3.6.4 Modelo de isoterma de Freundlich .....	36
3.7 ENERGIA LIVRE DE GIBBS .....	37
3.8 CINÉTICA DE REMOÇÃO DOS METAIS .....	38
3.8.1 Teste para reação de pseudo-primeira ordem .....	38
3.8.2 Teste para reação de pseudo-segunda ordem .....	39
3.9 DESSORÇÃO .....	40
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1 PREPARO DA BIOMASSA .....	41
4.2 EQUIPAMENTOS .....	42
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES .....	42
4.4 DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS .....	42
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE .....	43
4.6 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA .....	43
4.6.1 Capacidade de remoção dos metais – Concentração .....	43
4.6.2 Influência do tempo de contato .....	44
4.6.3 Influência do tamanho da partícula .....	44
4.6.4 Influência da massa empregada .....	45
4.6.5 Influência do pH .....	45
4.7 ENERGIA LIVRE DE GIBBS .....	45
4.8 DESSORÇÃO .....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DO CAROÇO DE AÇAÍ.....	47
5.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA BIOSSORÇÃO.....	50
5.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MASSA NA BIOSORÇÃO.....	50
5.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA BIOSORÇÃO	51
5.5 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH NA BIOSORÇÃO .....	52
5.6 CINÉTICA DA BIOSORÇÃO DOS ÍONS Zn(II) E Ni(II).....	54
<b>5.6.1 Teste de Pseudo-Primeira Ordem .....</b>	<b>54</b>
<b>5.6.2 Teste de Pseudo-Segunda Ordem.....</b>	<b>55</b>
5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	56
5.8 ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	61
5.9 DESSORÇÃO.....	61
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>63</b>
<b>7 PUBLICAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
7.1 PUBLICAÇÕES .....	65
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o século XVIII, com o início da revolução industrial, o meio ambiente sofre com a poluição gerada por atividades industriais intensas, devido ao indiscriminado despejo de contaminantes em seus efluentes. Quando águas residuárias da indústria são liberadas no meio sem o tratamento adequado acarretam em impacto ambiental, muitas vezes com danos irreparáveis. Dentre os contaminantes, encontram-se os metais pesados que devem receber cuidados especiais por não serem naturalmente degradáveis e ainda serem nocivos a uma variedade de espécies vivas (SARI e TUZEN, 2008).

A preocupação gerada pela presença de metais pesados despejados em efluentes se justifica pela possibilidade de contaminação de lençóis freáticos e cursos d'água. Essa degradação dos recursos hídricos pela ação do homem tem comprometido profundamente a qualidade das águas, tornando-as muitas vezes impróprias para o consumo e/ou onerosas com relação à captação, transporte, tratamento e distribuição (PIETROBELLI, 2007).

O termo metais pesados foi originalmente empregado há quase um século pelo dinamarquês Niels Bjerrum (1936) em seu livro de química inorgânica, relacionando esta classe de elementos em função da densidade. Nos dias atuais, embora a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) não recomende seu uso, a terminologia é empregada para caracterizar um grupo de metais e metaloides associados à contaminação e potencialidade tóxica ou ecotóxica.

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio, e zinco, para a realização de funções vitais no organismo. Quando exposto ao zinco, por exemplo, a limites acima do estabelecido para um adulto ( $12 \text{ mg dia}^{-1}$ ), pode acarretar em doenças variadas como: anemia, irritação gastrointestinal, danos ao pâncreas e aos rins, assim como comprometimento do sistema imunológico e diminuição do colesterol HDL (ASSIS, 2012; VAGHETTI, 2009). Outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos, como câncer, deterioração do sistema nervoso, perturbações

motoras e sensitivas, tremores, demência, alterações genéticas, ataques à medula óssea e aos rins, anemia, osteoporose, entre outros (ROCHA, 2009).

O estabelecimento de legislações ambientais obrigou a indústria a incorporar e aprimorar processos de tratamento de seus efluentes antes do descarte. Vários são os métodos convencionais para a remoção de metais pesados dissolvidos em efluentes líquidos, podendo-se ressaltar a neutralização ácido-base, precipitação química, processos físico-químico de extração por solventes, métodos oxidativos avançados, troca iônica (coluna ou resinas), adsorção e eletrólise (PIETROBELLI, 2007; VAGHETTI, 2009).

Estes métodos convencionais nem sempre apresentam a eficiência esperada frente aos custos operacionais exigidos, além de gerar resíduos sólidos, acarretando em uma nova etapa de tratamento. Um exemplo destes inconvenientes é a precipitação química, que não garante os limites mínimos exigidos pela legislação ambiental para algumas espécies metálicas ( $<1 \text{ mg L}^{-1}$ ), além de gerar rejeitos, e a troca iônica, que embora seja muito efetivo requer o uso de resinas de altíssimo custo (PINO, 2005).

O fenômeno de adsorção genericamente consiste na retenção de substâncias líquidas, gasosas ou dissolvidas na superfície de um material, chamado adsorvente, e assim ganha destaque entre os métodos de tratamento por apresentar alta variedade de materiais e métodos que podem ser empregados com esta finalidade. O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado para a adsorção de contaminantes orgânicos provenientes do petróleo, por exemplo; todavia apresenta custo industrial elevado (EL GEUNDI, 1987 *apud* SANTOS *et al.*, 2004).

Dentre as tecnologias adsorptivas, a biossorção desponta como uma opção atrativa por promover a purificação de soluções aquosas, através da adsorção com biomassas. O uso de rejeitos agrícolas variados tem sido estudado como possíveis biossorventes, e os resultados se mostram satisfatórios do ponto de vista econômico e ambiental. Materiais como fibra de algodão, serragem de madeira, bagaço de cana, sabugo do milho, casca do coco verde e casca de noz pecã, que majoritariamente iriam para o lixo, compõem um leque abrangente de biossorventes de eficiência atestada em estudos (SILVA e TARANTO, 2000; SANTOS *et al.*, 2003).

A produção agrícola gera uma grande quantidade de resíduos que assumem características de problemas ambientais. Um exemplo desta problemática é a vinhaça resultante da produção de álcool, que ao ser despejada sem tratamento

sofre um processo de putrefação, produzindo uma repulsiva poluição atmosférica, assim como a biomassa residual do coco verde, respondendo por 70% do lixo gerado no litoral dos grandes centros urbanos brasileiros, que além de ser foco de proliferação de doenças também diminui a vida útil de aterros sanitários, (GALEMBECK *et al.*, 2009; MONTEIRO, 2009).

A Política Nacional de Resíduo Sólidos atualizada em 2012, prevê a cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos, métodos, processos e tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e disposição final ambientalmente adequada de rejeitos, com respaldo da pesquisa científica.

O açaí, fruto do açazeiro (*Euterpe oleracea*, Mart.), palmeira típica da região amazônica, produz uma saborosa bebida, que é um dos principais componentes na alimentação básica das populações tradicionais amazônicas, principalmente, a paraense. O consumo local é abastecido por pequenos produtores, mas os mercados nacional e internacional estão em franca expansão, e indústrias de grande porte são cada vez mais frequentes na região.

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2012, o Pará, o maior produtor nacional, produziu 110.937 toneladas de açaí (fruto), com alta de 1,57% em relação a 2011, ou seja, cerca de 55,70% da produção nacional. No entanto, 90% desse volume de produção é constituída de resíduos pós-processamento, sendo basicamente caroço e fibras. Apesar de ser uma fonte de material lignocelulósico renovável, este resíduo representa, atualmente, um grave problema ambiental (ROGEZ, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2006).

O caroço representa 85% do açaí, e diferentes métodos têm sido investigados para a utilização do resíduo dessa agroindústria, como a sua utilização para geração de energia (REIS *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2002), para produção de adubo (TEIXEIRA *et al.*, 2004) e para extração de antioxidante. Entretanto, sua caracterização física e química, e a forma para sua reutilização ainda não foram totalmente definidas (MARTINS *et al.*, 2009).

Este trabalho objetiva avaliar o potencial do pó do caroço de açaí enquanto material bioissorvente na remoção dos íons Zn(II) e Ni(II) em soluções aquosas. Para tanto, foi feita a caracterização do adsorvente a partir de microscopia eletrônica de varredura acoplada com sistema EDS (*Energy Dispersive System*) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Otimização das principais

variáveis que afetam o equilíbrio de um processo de adsorção foram avaliados, visando determinar as condições mais adequadas para obter a maior eficiência na remoção dos íons Zn(II) e Ni(II) de soluções aquosas, tais como: pH, tempo de contato, massa de adsorvente e concentração do metal. Estas análises foram realizadas em triplicata com solução monoelementar contendo o analito de interesse em sistema de batelada, e as concentrações de equilíbrio foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os dados experimentais foram utilizados na construção das isotermas de adsorção empregando os modelos de Langmuir e Freundlich, e assim as propriedades adsorptivas do rejeito de caroço de açaí na retenção dos íons Zn(II) e Ni(II) foram avaliadas. A cinética do processo foi observada através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Também foram investigadas a viabilidade e espontaneidade dos processos de adsorção, com base no fator de separação e variação de energia livre de Gibbs. A avaliação da dessorção do biossorvente serviu como subsídio para proposição quanto ao possível mecanismo de adsorção.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o potencial do caroço de açaí como material adsorvente de metais pesados (íons zinco e níquel) em soluções aquosas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o adsorvente a partir da morfologia, através de microscopia eletrônica de varredura acoplada com sistema EDS (*Energy Dispersive System*) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- b) Avaliar os parâmetros experimentais para obtenção da quantidade máxima de adsorção dos metais no caroço de açaí como: pH, tempo de contato, massa de adsorvente e concentração do metal;
- c) Avaliar as propriedades adsorptivas do rejeito de caroço de açaí na retenção dos íons Zn(II) e Ni(II);
- d) Investigar o comportamento do sistema quanto ao seu ajuste, aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, e cinéticos, de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, relatados na literatura para biossorventes;
- e) Determinar a variação da energia livre de Gibbs;
- d) Investigar a possibilidade de dessorção;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 METAIS PESADOS

O termo metal pesado nos remete à questão ambiental, geralmente ligado ao descarte de rejeitos no meio ambiente. Mas a abrangência do termo passa pela relação com a massa específica, massa atômica e número atômico.

Duffus (2002), em seu relatório à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), estabeleceu as referências usadas para classificar metais pesados resultantes de uma extensa revisão bibliográfica sobre o assunto, e assim:

- a) A massa específica é elevada, sendo maior ou igual ao valor de referência, variando entre 3,5 e 7,0 g cm<sup>-3</sup>;
- b) Massa atômica elevada, considerando o sódio (massa atômica igual a 23) como referência;
- c) Número atômico também elevado, considerando o cálcio (número atômico igual a 20) como referência.

Considerando esses valores, qualquer tipo de metal se enquadra no perfil de metal pesado, embora para outros autores apenas os metais de transição são considerados sob estes parâmetros.

Duffus (2002) constatou também que o emprego do termo nas últimas décadas sofreu mutações, e hoje está intimamente associado à contaminação ambiental e risco à saúde pela toxicidade atestada de alguns metais, resultantes da ação antrópica com a disseminação das atividades industriais.

Segundo Baird (2002), a toxicidade de um metal em corpos d'água varia em função do pH e dos teores de carbono dissolvidos e em suspensão, pois há uma interação dos metais com o carbono e seus compostos, formando complexos ou sendo adsorvidos. Esta forma tóxica não é livre, sendo em sua forma catiônica ou ligados a cadeias carbônicas.

A toxicidade dos metais enquanto cátions nos organismos vivos está relacionada à afinidade pelo enxofre, na forma do radical sulfidril ou tiol (-SH), que está presente na estrutura proteica das enzimas, afetando suas propriedades e causando danos ao metabolismo dos seres vivos (BAIRD, 2002).

O exemplo mais conhecido da toxicidade dos metais é o mercúrio, usado desde os primórdios da história humana porém, sem o conhecimento de sua

periculosidade. Hoje sabe-se que sua forma catiônica ( $\text{Hg}^{2+}$ ), quando suspensas em água, depositam-se em sedimentos, e micro-organismos o convertem em dimetilmercúrio ( $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ), que em função do pH do meio, converte-se em metilmercúrio, uma substância lipossolúvel em ambientes aquáticos que se acumula nas brânquias dos peixes, e interage com os grupos tiol das enzimas, cumprindo sua função tóxica (LIMA e MERÇON, 2010).

Os metais desempenham funções vitais na manutenção da estrutura de biomoléculas essenciais ao metabolismo celular. Para o ser humano, existem 14 metais essenciais: cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro, zinco, cobre, estanho, vanádio, cromo, manganês, molibdênio, cobalto e níquel. Dessa relação, pode-se destacar os que são considerados tóxicos em concentrações elevadas, como zinco, cobre, cromo e níquel, mas que são fundamentais ao metabolismo em baixas concentrações (EMSLEY, 2001).

Outros metais como mercúrio, cádmio e chumbo não possuem função biológica, e sua presença nos organismos representa risco de doenças graves, mesmo em baixas concentrações, devido a bioacumulação

A contaminação ambiental por metais pesados se dá majoritariamente por diferentes tipos de despejos industriais, como mineradoras, galvanoplastia, curtumes e manufaturas de produtos eletrônicos, assim como de atividades agrícolas e descarte de resíduos de origens variadas. Esses descartes comprometem a qualidade de aquíferos subterrâneos e cursos d'água superficiais, afetando diretamente o consumo humano e animal.

A legislação brasileira estabelece os limites para o descarte de metais em efluentes e da potabilidade da água para consumo humano. Apesar dos efeitos tóxicos diferirem em relação às espécies de um metal, a legislação faz menção apenas à concentração total de cada metal.

A Tabela 1 apresenta os limites estabelecidos para os metais que representam risco de doenças que são comumente encontrados em águas naturais ou residuárias e que podem acarretar riscos à saúde e ao meio ambiente.

Analisando a tabela, observa-se que o mercúrio é o metal que apresenta a maior toxicidade, visto que tem as menores concentrações limites, tanto para descarte quanto para potabilidade: 0,01 e 0,001 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites em água potável para o cádmio também são restritivos, dada a toxicidade do metal que pode ser observado por uma variedade de síndromes e efeitos, incluindo a disfunção

renal, hipertensão, lesão hepática, danos nos pulmões e efeitos teratogênicos (SARI e TUZEN, 2008).

**Tabela 1.** Limites de lançamento de efluentes e de potabilidade da água.

Metal	Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) para	
	Lançamento de efluentes <sup>(1)</sup>	Potabilidade de água <sup>(2)</sup>
Antimônio	-	0,005
Bário	5,0	0,7
Cádmio	0,2	0,005
Chumbo	0,5	0,01
Cobre	1,0	2,0
Cromo	0,5	0,05
Mercúrio	0,01	0,001
Níquel	2,0	0,07

**Fonte:** <sup>(1)</sup> Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011); <sup>(2)</sup> Ministério da Saúde (2011).

### 3.1.1 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, de símbolo químico Ni, número atômico 28, e massa atômica 58,693 g mol<sup>-1</sup>, pertencente ao grupo VIII da tabela periódica. É um metal dúctil e maleável, que apresenta boa resistência mecânica, à corrosão e oxidação.

Os minerais de níquel são: os sulfetos milerita e pentlandita (FeNi<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, frequentemente acompanhados de cobre e cobalto. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral é a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio, que se encontra associado às rochas básicas (peridotitos), concentrando-se por processos de intemperismo nas partes alteradas, onde forma veias e bolsas de cor verde maçã (SILVA, 2001).

O uso do níquel pelo homem é conhecido desde a Antiguidade. A presença do níquel na composição de moedas japonesas de 800 anos a.C., gregas de 300 anos a.C., e em armamentos de 300 ou 400 anos a.C. são os primeiros registros de uso desse metal pelo homem. O minério teve pouca importância real na economia industrial até 1820, quando Michael Faraday, com a colaboração de seu associado Stodard, foram bem sucedidos fazendo uma liga sintética de ferro-níquel, sendo o início da liga níquel-aço que tem uma grande contribuição para o desenvolvimento industrial no mundo (SILVA, 2001).

Puro ou em ligas metálicas, o níquel tem variadas aplicações. Uma das características do níquel é melhorar as propriedades da maioria dos metais e ligas a que se associa. Ao todo, mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica. Cerca de metade da produção do metal é utilizada em ligas de ferro.

Segundo o Instituto de Metais Não Ferrosos, 65% da produção mundial de níquel é destinada para a produção de aço inoxidável. O aço inoxidável é uma liga constituída principalmente por ferro, com 18% de cromo e 8% de níquel. Este aço é usado nas mais diversas aplicações desde o simples material de cozinha até material de construção para trilhos de trem ou na construção de plataformas petrolíferas *offshore*.

O níquel pertence ao grupo de metais essenciais que o homem deve ingerir em pequenas quantidades, porém a exposição em excesso provoca danos à saúde. O efeito mais comum e conhecido dessa exposição é a dermatite. Informações toxicológicas a respeito do níquel são consideradas entre duas categorias de efeitos: dermatoses, dermatite atópica e sensibilização alérgica; e cancros do pulmão e seios nasais. Há também danos relatados por exposições ocupacionais como bronquite e enfisema pulmonar (WILLIAMS *et al.*, 2000 *apud* ASSIS, 2012).

O Brasil é autossuficiente em minérios de níquel. As atividades de prospecção e exploração mineral espraiam-se por inúmeros estados, com ênfase, naqueles onde já ocorrem reservas e recursos de níquel em razão da existência de ambientes geológicos comprovadamente favoráveis, em particular, nos estados de Goiás e Pará.

A estrutura industrial brasileira do níquel é moderna e procuram equacionar o gerenciamento das questões ambientais e suas atividades exploratórias e de beneficiamento. As mineradoras são ambientalmente licenciadas em conformidade com os rigores da Legislação Ambiental vigente nos níveis federal e estadual, e atendem aos condicionantes estabelecidos por suas licenças de operação; tanto as minas quanto as plantas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas, empregam o que de mais moderno existe em termos de equipamentos, instalações e técnicas operacionais que, comprovadamente, mitigam impactos ambientais resultantes, inexoravelmente, da atividade mineiro-metalúrgica (BRASIL, 2009).

Ainda assim, casos como o da Vale S.A., em Ourilândia do Norte-PA, onde é operado o Projeto Onça Puma, esteve com a planta paralisada, devido a

vazamentos nos seus dois fornos. Problemas ambientais também prejudicaram a operação de níquel após o Ministério Público Federal pedir a suspensão das atividades da empresa por não reduzir os impactos que a mineração de níquel trouxe aos índios da região (BRASIL, 2013).

### **3.1.2 Zinco**

O zinco é um elemento essencial à vida. Ele está presente na corrente sanguínea, como parte da enzima anidrase carbônica, que promove reações relacionadas ao metabolismo do dióxido de carbono. O metal participa também da composição de algumas enzimas que diferem proteínas no aparelho gastrointestinal (BARSA, 2003).

A deficiência de zinco pode produzir retardamento no crescimento, perda de cabelo, diarreias, imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço, lesões oculares e de pele, unhas quebradiças, amnésia, perda de apetite, aumento do tempo de cicatrização de ferimentos e anomalias no sentido olfato. O excesso de zinco está associado com a diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol HDL (MONTEIRO, 2009).

Este elemento químico pertencente ao grupo IIb da tabela periódica, sendo um metal de transição. Demorou muito a ser isolado, embora fosse conhecido dos romanos, combinado ao cobre, com o qual formava o latão. Tem cor branca cristalina, e é quebradiço a temperatura ambiente, possuindo dureza igual a 2,5 na escala de Mohs. Possui o número atômico 30, e massa atômica 65,38. Está presente em diferentes minerais da crosta terrestre nas formas de sulfeto (blenda), silicato, óxido e carbonato. As reservas mundiais de zinco, em metal contido, estão estimadas em 250 Mt e encontram-se distribuídas, principalmente, na Austrália (27,9%), China (17,2%), Peru (7,2%), México (6,4%), Índia (4,8%) e Estados Unidos (4,4%) (USGS, 2013). Apenas 0,8% dessas reservas estão situadas no Brasil e concentradas no estado de Minas Gerais, nos municípios de Paracatu e Vazante. Depósitos de zinco distribuem-se também pelos estados da Bahia, Goiás, Mato Grosso e Pará (BRASIL, 2013).

Aproximadamente, 239 mil toneladas de zinco refinado foram consumidas em 2012, sendo que 47% desse volume foi empregado no processo de galvanização, no qual o aço é recoberto por uma camada protetora contra a corrosão.

Os principais segmentos consumidores são a indústria automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos. O zinco também é utilizado na composição de várias ligas, dentre outras, com o alumínio, cobre e magnésio, e na forma de compostos químicos, usados em diversas aplicações industriais, tais como: vulcanização de borrachas; indústria cerâmica, têxtil e cosmética; produção de pilhas e baterias; tratamento da deficiência de zinco nos solos; e nos segmentos alimentício e de medicamento. Em países frios, as chapas de zinco são usadas para cobrir casas, na forma de telhas corrugadas (BARSA, 2003; BRASIL, 2013).

A produção nacional de metal refinado tem sido suficiente para atender à necessidade interna. Já o consumo de concentrado, em grande parte, é atendido pelo mercado externo. Em 2012, a importação participou com 41,5% do consumo do país (BRASIL, 2013).

A resolução do CONAMA nº. 430 estabelece o limite de 5,0 mg L<sup>-1</sup> para o descarte do zinco em efluentes industriais, e o método mais utilizado pela indústria na remoção do metal é precipitação baseada na utilização de hidróxido de cálcio com a formação de hidróxidos insolúveis, sais básicos, ou coprecipitados com carbonato de cálcio ou hidróxido férrico, sendo este método completado pela adição de íons sulfeto (BRASIL, 2011; MONTEIRO, 2009).

### 3.2 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

A indústria, desde sua consolidação em meados do século XVIII com a Revolução Industrial, é um dos pilares mais importante para o desenvolvimento de um país. Ela responde pelo fabrico de todos os produtos indispensáveis à vida moderna. Porém, essa atividade ininterrupta e intensa, gera uma enorme variedade de resíduo remanescente de seus processos.

Nas últimas décadas o mundo assistiu seguidos casos de desastres ambientais advindos das atividades industriais: despejo de petróleo no mar por vazamentos em navios e plataformas; transbordamento de lagoas de contenção de rejeitos que dizimam fauna e flora das áreas atingidas; proliferação de doenças respiratórias associadas a emissão de gases poluentes dos exaustores nas fábricas, entre outros. A questão ambiental está no centro das principais discussões políticas e econômicas, principalmente em decorrência do efeito estufa.

As legislações ambientais tornaram-se mais rígidas e efetivas na fiscalização e punição de instituições poluidoras, além de incentivar aquelas que adotam tecnologias mais limpas, a chamada “indústria verde”.

Dentro desse contexto de consciência ambiental, vários processos foram desenvolvidos para o tratamento e adequação do conteúdo daquilo que será descartado no processo industrial, evitando que substâncias tóxicas atinjam mananciais aquíferos e o solo. Efluentes contendo níveis moderados de metais pesados são frequentemente encontrados em indústrias metalúrgicas, galvanoplastia, mineradoras, produtoras de fertilizante, de baterias, corantes, químico-farmacêuticas e dispositivos eletrônicos. A contaminação ambiental por metais pesados deve-se principalmente à emissão de efluentes com concentração relativamente baixas embora prejudiciais, desses metais (KOKAOBA *et al.*, 2009 *apud* ASSIS, 2012).

Para evitar essa contaminação, alguns processos convencionais são utilizados pelas indústrias, dentre eles pode-se destacar: oxidação e redução, coagulação e floculação, precipitação química, troca iônica, neutralização, adsorção em compostos de sílica e carvão ativado (WASE e FOSTER, 2003). A Tabela 2 apresenta alguns dos métodos utilizados no tratamento de efluentes, apresentando as vantagens e desvantagens gerais do uso destes métodos.

**Tabela 2.** Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes.

<b>Método</b>	<b>Desvantagem</b>	<b>Vantagem</b>
Precipitação química e filtração	Para altas concentrações Separação difícil Baixa efetividade Produz lamas	Simple Baixo custo
Oxidação e redução química	Requer agentes químicos	Mineralização
Tratamento eletroquímico	Para altas concentrações Custo elevado	Possibilita a recuperação dos metais
Osmose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca iônica	Sensível à presença de partículas Resina de custo muito elevado	Efetivo Possível recuperação do metal
Evaporação	Requer fonte de energia Custo elevado Produz lamas	Obtenção do efluente puro
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Sorventes convencionais (carvão e sílica)

**Fonte:** Adaptado e modificado de Pino (2005).

Alguns problemas operacionais no entanto, tornam essas tecnologias dispendiosas por necessitarem de tratamentos secundários, o que gera custo extra. A oxidação, redução e precipitação exigem o controle preciso do pH além da adição de reagentes; os sistemas de precipitação possuem o problema da redissolução a partir de certos valores de pH, como no caso dos hidróxidos de zinco e chumbo que são redissolvidos em valores de pH acima de 8,5 e 6,3, respectivamente. Outro agravante do uso desses métodos convencionais é a formação de rejeitos sólidos que exigem condições adequadas de armazenamento posterior (WASE e FOSTER, 2003).

Esses processos, apesar de serem consolidados, muitas vezes apresentam custos elevados de material, implantação e manutenção, inviabilizando economicamente seu emprego em atividades industriais. Esses tratamentos também são muitas vezes direcionados à efluentes com altas concentrações de poluentes, desguarnecendo os que apresentam baixas concentrações de íons metálicos.

### 3.3 BIOSORÇÃO

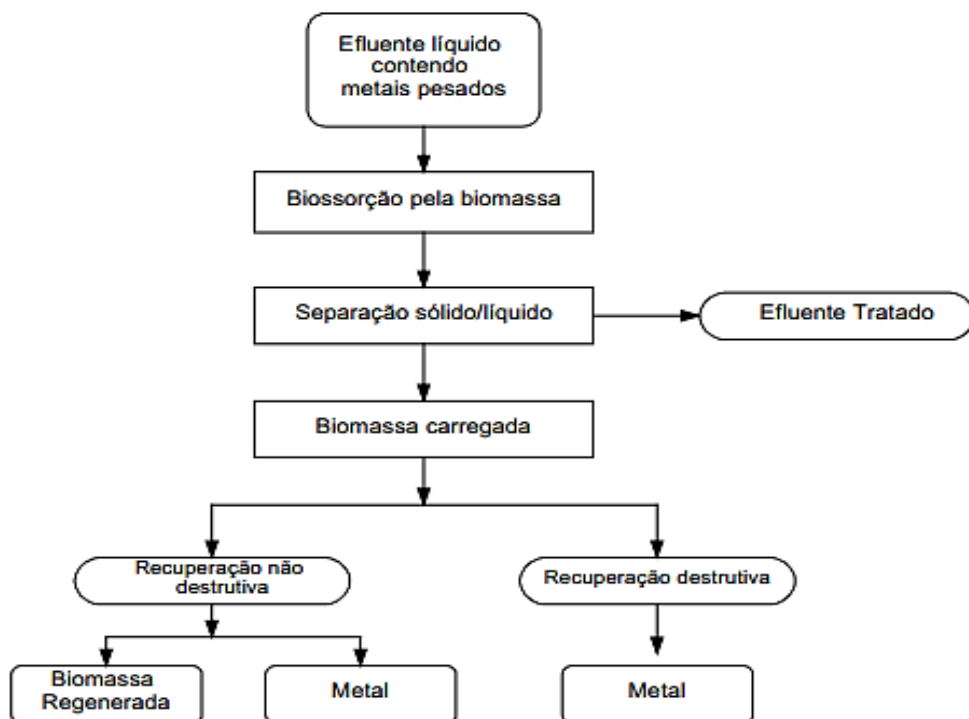
O processo de biossorção baseia-se na interação dos íons na interface biomassa/meio aquoso. Define-se biossorção como a remoção de espécies, compostos ou particulados metálicos em solução por biomassa sem atuação do seu metabolismo. Quando a remoção depende do metabolismo, denomina-se bioacumulação, que somente ocorre se o biorreagente estiver vivo (CALFA e TOREM, 2007). Por sua vez, o termo biomassa engloba todo recurso renovável que provém de matéria orgânica de origem vegetal ou animal.

A biossorção advém da busca por alternativas aos métodos convencionais de adsorção, que apresentem baixos custos e alta eficiência. Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo é baseado em mecanismo que não sofre interferência do metabolismo da biomassa, sendo na maioria das vezes um processo rápido, podendo ser reversível, e assim mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (PINO, 2005).

Segundo Valesky (1990) citado por Benvindo da Luz *et al.* (2004), o mecanismo pelo qual atuam os biossorbentes é muito similar ao do carvão ativado e

troca iônica. Porém, na biossorção, a adsorção de metais pesados ocorre na biomassa de organismos tanto vivos como mortos, dentre os quais, microorganismos (bactérias, microalgas, fungos, actinomicetos), macroalgas, macrófitos aquáticos, subprodutos agrícolas, incluindo muitos outros tipos de biopolímeros.

Três etapas básicas compõem a biossorção: a adsorção dos íons pela biomassa, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal, como é demonstrado genericamente na Figura 1 abaixo:



**Figura 1.** Esquema resumido da biossorção de metais pesados em solução aquosa por biomassa  
**Fonte:** Benvindo da Luz *et al.* (2004).

A descoberta e desenvolvimento do fenômeno de biossorção forneceu a base para uma tecnologia inteiramente nova no campo da remoção de metais pesados ou espécies metálicas de soluções diluídas com o uso de materiais biológicos. Algumas publicações fundamentaram esta tecnologia (GADD, 1990; VOLESKY, 1990; TORMA e APEL, 1991; TORMA *et al.*, 1993 *apud* BENVINDO DA LUZ *et al.*, 2004).

### 3.4 BIOSSORVENTES

Somente na década de 1990 que uma nova área da ciência desenvolveu uma ferramenta que poderia ajudar a recuperar os metais pesados: a biossorção. Os

primeiros relatórios descreviam como abundantes materiais biológicos, as biomassas, poderiam ser usados para remover, a custo muito baixo, mesmo pequenas quantidades de metais tóxicos de efluentes industriais (VIEIRA e VOLESKY, 2000).

O termo biossorventes engloba toda a biomassa, seja ela ativa (que possui atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Os biossorventes são oriundos de alguma forma biológica como vegetais, crustáceos, micro-organismos e animais. Os métodos que utilizam biomassas ativas envolvem rotas metabólicas complexas de bioacumulação, onde geralmente são empregados micro-organismos ou plantas. Nos sistemas com biomassas inativas, a remoção dos íons se dá por processos físicos e químicos que ocorrem entre o adsorvente (biossorvente de biomassa) e o adsorbato (metal que deseja remover) (VAGHETTI, 2009).

Alguns tipos de biomassa são muito eficazes em acumular metais pesados. A disponibilidade é um fator importante na seleção da biomassa para fins de tratamento e a relação custo-eficácia também. A economia da remediação ambiental determina que a biomassa deve vir a partir da natureza ou mesmo tem que ser um material de desperdício. A absorção de metais pesados por biomassa pode, em alguns casos, chegar a até 50% do peso seco da biomassa (VIEIRA e VOLESKY, 2000).

### **3.4.1 Biossorventes de Biomassa Residual**

Há muitas vantagens no uso de biossorventes no tratamento de efluentes utilizando biomassa residual. São materiais remanescentes de descartes industriais, urbanos, florestais ou agrícolas, e isso representa não só economia como minimização de impactos ambientais secundários (BONIOLO, 2010).

O Brasil possui grande diversidade de frutas típicas aproveitadas em segmentos cosméticos, alimentícios e farmacêutico. Este consumo preza na maioria das vezes, pelo aproveitamento do mesocarpo do fruto, em detrimento da casca e caroços. Estes rejeitos geram um problema ambiental a medida em que são descartados como lixo comum, ocupando indevidamente vias públicas, lixões e aterros sanitários, até sua decomposição, que pode gerar mau cheiro e aglomeração de animais e insetos nocivos à saúde.

Sob esta perspectiva, também é crescente o número de estudos baseados na utilização de biomassas residuais de atividades agrícolas como biossorventes, fazendo uso de pré-tratamentos ou as utilizando *in natura*. Os resultados têm se mostrado satisfatórios e promissores. A Tabela 3 mostra um apanhado de trabalhos desenvolvidos nos últimos 14 anos estimando o uso de biomassas e biomassas residuais.

**Tabela 3.** Estudos realizados sobre a remoção de íons metálicos por biomassas residuais.

<b>Biomassas residuais</b>	<b>Metais</b>	<b>Autores</b>
Pó da casca do coco verde	As, Cd, Cr, Ni, Zn	Pino, 2005
Casca de noz pecã	Cu, Mn, Pb, Cr, Fe, Zn, Ni	Vaghetti, 2009; Flores <i>et al.</i> , 2012
Bagaço cana-de-açúcar	Cd	Albertini, <i>et al.</i> , 2007
Casca de banana	U	Boniolo, 2008
Cinza da casca do arroz	Zn	Chaves <i>et al.</i> , 2009
Sabugo de milho	Ni	Flores <i>et al.</i> , 2012
Casca de soja	Cd, Pb	Colombo, 2013
Macrófita <i>Engeria densa</i>	Cd, Cu, Zn	Pietrobelli, 2007
Fibra do coco	U, Th, Pb, Zn, Ni	Monteiro, 2009
Bactéria <i>Rhodococcus opacus</i>	Zn, Cd, Cr	Calfa e Torem, 2007
Algas	Cr, Pb, Zn, Ni	Silva, 2000; Seolatto, 2003
Bagaço de caju modificado	Pb, Cu, Ni, Cd, Zn	Moreira, 2009
Casca do coco verde modificado	Cu, Zn, Cd, Pb, Ni	Sousa e Moreira, 2007; Silva <i>et al.</i> , 2013
Bagaço de cana modificado	Co, Mn, Ni	Assis, 2012
Carvão de osso de boi	Ni, Zn	Soares, 2012

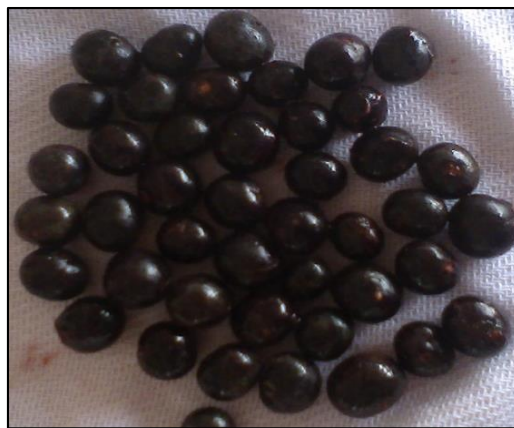
### 3.5 AÇAÍ

O açazeiro (Figura 2) pode ser considerada como a palmeira de maior importância econômica, social e cultural da região Norte do Brasil (QUEIROZ e MELÉM JÚNIOR, 2001). O *Euterpe oleracea* Mart, o açazeiro, está concentrando em sua maior parte no estuário amazônico, com uma área estimada em um milhão de hectares, especialmente no estado do Pará (BRASIL, 2006).

A principal característica dessa espécie é a abundante emissão de perfilhos (brotações que surgem na base da planta), o que possibilita sua exploração permanente, desde que racionalmente manejada (BRASIL, 2003). O açazeiro foi explorado até recentemente, principalmente para a extração do palmito, chegando a representar ameaça ao desequilíbrio ecológico, em decorrência da atividade econômica desenfreada (BRASIL, 2003). A Figura 2 mostra a palmeira açazeiro e a Figura 3 o seu fruto, o açai.



**Figura 2.** O açazeiro (*Euterpe oleracea*, Mart).  
**Fonte:** O autor (2014).



**Figura 3.** Fruto do açai.  
**Fonte:** O autor (2014).

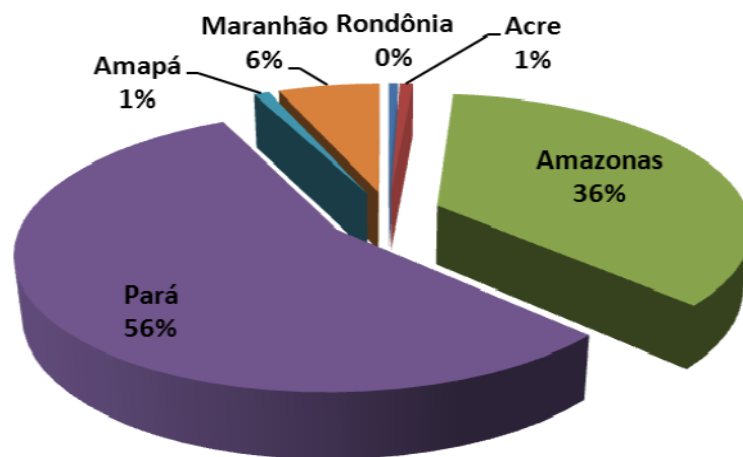
Desta palmeira provem o açai, um fruto globoso, medindo de 1,1 a 1,5 cm de diâmetro. Possuem uma única semente, envolta por um tecido fibroso e coberta por uma camada de polpa fina e seca, porém levemente oleosa, apresentada na Figura 3 (BRASIL, 2003).

O fruto é consumido tradicionalmente na forma de “vinho” de açai, produzido através da extração manual ou mecânica da polpa acrescido de água, apresenta

sabor não adocicado e não azedo, bastante intenso e característico. Ele é utilizado também na forma de doce, geleia e sorvete.

O açaí possui elevado teor de antocianinas que são pigmentos naturais, pertencentes à família dos flavonóides, sendo estes responsáveis pela cor do fruto. Possui função antioxidante que assegura melhor circulação sanguínea, protegendo o organismo contra o acúmulo de placas de depósito de lipídeos causadores da arteriosclerose (BRASIL, 2014). Além disso, o açaí é fonte de lipídios, proteínas, fibras minerais e vitaminas. O alto teor de lipídios do açaí confere ao produto um elevado valor energético, o que vem atraindo cada vez mais consumidores, nacional e internacionalmente, e impulsionando a produção (SANTOS *et al.*, 2008).

O Pará, lidera a produção e consumo nacional de açaí, e em 2012, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), respondeu por 110.937 toneladas (56%) de fruto das 199.116 toneladas da produção nacional, conforme a Figura 4. Dos 20 maiores municípios produtores de frutos de açaizeiros nativos do país, 12 são no Pará e 8 no Amazonas, que respondeu por 36% da produção em 2012 (BRASIL, 2014).



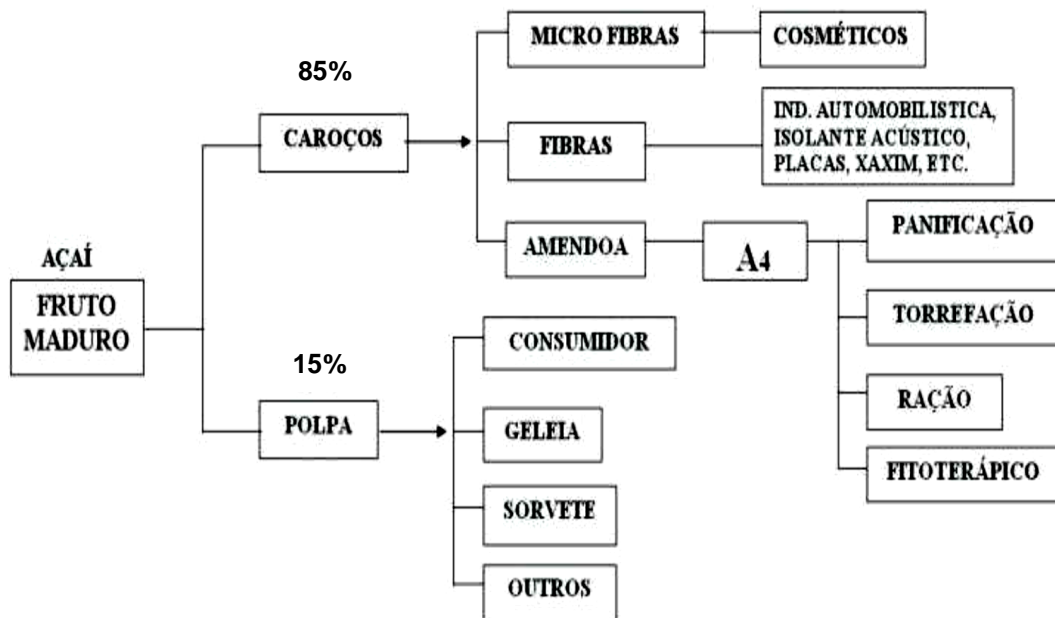
**Figura 4.** Produção de Açaí no Brasil em 2012  
**Fonte:** Brasil (2014).

Estima-se que Belém possua cerca de três mil pontos de venda de açaí. Em 2011 as vendas para o mercado externo da polpa de açaí atingiram o montante de US\$ 20,0 milhões. Em 2012 foram exportadas mais de seis mil toneladas de polpa de Açaí, correspondendo a mais de US\$ 17 milhões (PARÁ, 2012; BRASIL, 2014).

### 3.5.1 Carço do Açaí

O caroço do açaí constitui 85% do fruto e é formado por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento que na maturidade é rico em celulose, hemicelulose e cristais de inulina, antes é rico em lipídios. O pericarpo é fibroso e o endocarpo é pouco lenhoso (ROGEZ, 2002).

A cadeia produtiva do açaí aproveita maciçamente sua polpa, e esse mercado vem se consolidando a medida que mais produtos são desenvolvidos. No mercado nacional, Rio de Janeiro e São Paulo já consomem cerca de 650 toneladas/mês de polpa e mais de 1.000 toneladas/mês na forma de “mix” com guaraná e granola, com o total comercializado para outros estados alcançando cerca de 40 mil toneladas por ano. Em termos locais, o consumo também é expressivo, em função do hábito alimentar da população, sendo comercializado diariamente, somente na Região Metropolitana de Belém, cerca de 470 mil litros de açaí, em mais de 3.000 pontos de venda, no período da safra (SAGRI, 2012). A Figura 5 ilustra o desmembramento da cadeia do açaí nos seus diversos produtos, considerando o que é aproveitado da polpa e o que poderia ser aproveitado do caroço.



**Figura 5.** Cadeia produtiva do açaí  
**Fonte:** Pará (2012).

O caroço do açaí (Figura 6) já é também processado como alimento funcional para misturar com o trigo na fabricação de pães, pizzas, biscoitos e o café, assim como na fabricação de medicamentos, rações, briquetes (lenha ecológica) e

corantes (SAGRI, 2012). Outros usos mais tradicionais são como adubo orgânico, muito utilizado em floriculturas, e matéria-prima em bijuterias produzidas por artesãos locais. Segundo Silva (2011) o caroço também é utilizado na cogeração de energia em caldeiras e fornos.



**Figura 6.** Caroços de açaí com a borra resultante do despulpamento mecânico  
**Fonte:** O autor (2014).

Somente na região metropolitana de Belém cerca de 1.200 toneladas provenientes da indústria de polpa são produzidas e descartadas diariamente (MESQUITA, 2014). Os caroços (descarte) provenientes dos pontos de venda de açaí geram uma problemática ambiental ao passo que, após o despulpamento, o caroço descartado é armazenado em sacos de amianto e despejados em vias públicas (Figura 7), juntamente com o lixo doméstico, ou simplesmente lançados indiscriminadamente sem acondicionamento, conforme ilustra a Figura 8.



**Figura 7.** Caroços de açaí em sacos de amianto despejados em via pública  
**Fonte:** O autor (2014).



**Figura 8.** Caroços de açaí jogados junto com o lixo as margens do canal São Joaquim, Belém - PA.  
**Fonte:** O autor (2013).

Estudos mais recentes tem sido empreendidos, principalmente nas universidades do norte do país, a fim de investigar a anatomia morfológica, composição química, e propriedades físicas e mecânicas das fibras do caroço do açaí, principalmente para uso como compósitos em ecopainéis de média densidade, para uso em construção civil e moveleira, como Mesquita (2013) e Martins *et al.* (2005) atestaram em seus trabalhos.

Estes estudos têm fornecido dados valiosos sobre a composição e características do caroço do açaí, que abrem possibilidades para o uso deste resíduo do agronegócio, já que a destinação mais comum é o lixo.

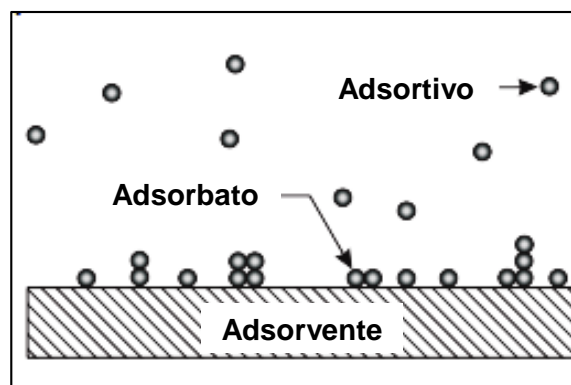
### 3.6 ADSORÇÃO

A sorção é um termo geral para processos que envolvem o acúmulo de substâncias que migram de uma fase para outra, sendo elas a adsorção e a absorção. A distinção entre eles se dá mediante o processo de sorção que cada uma apresenta. A adsorção consiste em um processo no qual uma substância é capaz de adsorver partículas de outra substância, quando em contato com ela após um determinado tempo (ATKINS, 2008). Enquanto que a absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase (BENVINDO DA LUZ *et al.*, 2004).

Esse fenômeno superficial pode ser devido às forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de Van der Waals ou simplesmente

produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente (BENVINDO DA LUZ *et al.*, 2004).

A adsorção consiste em um processo de separação relativamente simples, envolve o contato de uma fase fluida livre (líquida ou gasosa) com uma fase rígida permanente (adsorvente), que tem a propriedade de reter e de guardar seletivamente uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido (PIETROBELLI, 2007). O elemento que fica retido na parte sólida é denominado de adsorbato, a superfície sólida que retém o adsorbato é denominada adsorvente, há também a designação para o solvente no qual o adsorbato se encontra dissolvido que é chamada de adsortivo (COLOMBO, 2013), conforme ilustra a Figura 9.



**Figura 9.** Esquema representativo do adsorbato, adsorvente e adsortivo  
**Fonte:** Adaptado de Butt *et al.* (2003).

Quando o adsorbato atinge a superfície do material sólido ele é atraído para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas (forças de van der Waals, interações eletrostáticas como polarização, dipolo), conhecidas como sítios ativos (MONTEIRO, 2009). Para qualquer sistema de adsorção envolvendo adsorbato, solvente e adsorvente, os sítios ativos da superfície do adsorvente são cobertos pelo adsorbato. É a afinidade dos sítios ativos pelo adsorbato e pelo solvente que determina a eficiência de adsorção do adsorvente (COLOMBO, 2013).

Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (PIETROBELLI, 2007).

A capacidade de adsorção depende de fatores como temperatura, pH, natureza do adsorbato e do adsorvente, concentração inicial do adsorbato, pressão do gás, interações entre adsorvente e adsorbato, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, presença de sais inorgânicos entre outros (BALDISSARELLI, 2006).

### 3.6.1 Tipos de Adsorção

Existem dois tipos de processos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. Na adsorção química, chamada quimissorção, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente, formando ligações químicas. Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente, onde as ligações químicas são rompidas e formadas por um processo irreversível. Esse tipo de adsorção é específico e depende da natureza das espécies envolvidas para que o processo de adsorção ocorra ou não (COLOMBO, 2003; MONTEIRO, 2009).

A adsorção física, também chamada de fisissorção, pode ser reversível, pois nela não ocorre alteração da natureza das espécies envolvidas, tendo caráter não específico. Nela não há formação de ligações químicas, e as moléculas são adsorvidas por meio de forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). Para este tipo de adsorção observam-se várias camadas de moléculas adsorvidas (COLOMBO, 2003; MONTEIRO, 2009). A Tabela 4 mostra as principais diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.

**Tabela 4.** Comparação entre a quimissorção e a fisissorção.

Quimissorção	Fisissorção
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ligações químicas;</li> <li>▪ A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma nova espécie;</li> <li>▪ A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato quanto do adsorvente;</li> <li>▪ Especificidade elevada;</li> <li>▪ A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas;</li> <li>▪ Energia de ativação pode ser elevada;</li> <li>▪ Adsorção em monocamada;</li> <li>▪ A dessorção pode ser difícil ou acompanhada de transformações químicas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Força de Van der Waals;</li> <li>▪ A espécie adsorvida conserva sua natureza;</li> <li>▪ A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato que do adsorvente;</li> <li>▪ Especificidade baixa;</li> <li>▪ Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato;</li> <li>▪ Energia de ativação baixa;</li> <li>▪ Adsorção possível em multicamadas;</li> <li>▪ Fácil dessorção.</li> </ul>

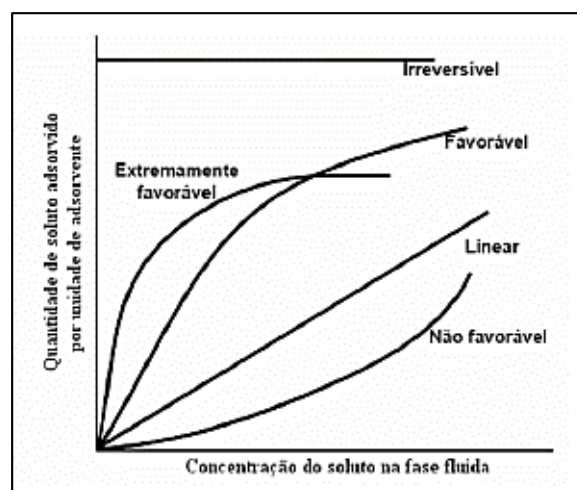
**Fonte:** Adaptado de Soares, 1996 *apud* Pino, 2005.

### 3.6.2 Isotermas de Adsorção

Uma das ferramentas para avaliar quantitativamente a adsorção são as isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade de metal que é sorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (PINO, 2005).

A isoterma de adsorção pode ser construída mediante os dados experimentais quando uma massa  $m$  é agitada em um volume  $V$  de uma solução com uma concentração  $C_i$  do metal, a certa temperatura. Após um período de tempo o equilíbrio do sistema será atingido. Neste ponto, o soluto tem uma distribuição definida entre as fases sólidas e líquidas. Realizando-se este procedimento com a variação de modo crescente da concentração de soluto, é possível construir uma isoterma de adsorção que relaciona a capacidade de sorção do sólido com a concentração residual do soluto (SCHNEIDER, 1995).

Existem vários tipos de isotermas, e a interação entre o adsorvente e o adsorbato é possível de ser identificada pelo formato observado no gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ , onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente e  $C_e$  é a concentração do soluto na fase líquida, conforme ilustra a Figura 10 com as formas típicas de diferentes tipos de isotermas (ASSIS, 2012).



**Figura 10.** Formas típicas de isotermas de adsorção  
**Fonte:** Gusmão (2011).

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato em solução. As isotermas favoráveis são obtidas com baixas concentrações de soluto, porém há diminuição da disponibilidade dos sítios

de adsorção quando a concentração do soluto aumenta, pois uma força de atração relativamente alta na superfície do adsorvente é obtida a uma baixa concentração. Isotermas não favoráveis, nas quais a adsorção é inicialmente baixa e se eleva com o aumento da concentração de soluto, pois a interação entre o adsorbato e a camada adsorvida é maior que a adsorção com a superfície do adsorvente (ASSIS, 2012; GUSMÃO, 2011; PEREIRA, 2008).

Várias equações de isotermas têm sido utilizadas para descrever as características de equilíbrio de adsorção, tais como Freundlich (1915); Langmuir (1918); Combinação Langmuir-Freundlich por Sips (1948); adsorção em multicamada de Braunauer, Emmett e Teller (BET) em 1938. Cada um dos modelos tem suas limitações ao aplicar e adequar a um sistema de adsorção (PEREIRA, 2008).

Os modelos de isotermas de adsorção por biossorventes mais utilizados observados nesta revisão da literatura são os modelos de Freundlich e Langmuir.

### 3.6.3 Modelo de isoterma de Langmuir

Irvin Langmuir em 1916, propôs uma teoria de adsorção coerente para descrever a dependência do recobrimento de uma superfície plana baseando no ponto de vista cinético, sendo um processo contínuo onde as moléculas ou átomos de adsorbato estão continuamente colidindo com a superfície adsorvente (PEREIRA, 2008). Portanto, no equilíbrio, o ponto de saturação é atingido quando não pode mais ocorrer adsorção. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e uma vez que o sítio esteja ocupado por uma molécula, não poderá mais haver adsorção naquele local, formando assim a monocamada (GUSMÃO, 2011).

O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 1 abaixo:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx.}} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorbato da solução, em  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$q_{\text{máx.}}$  é a capacidade máxima de adsorção em mg por unidade de adsorvente g, relacionada a área do adsorvente;

$K_L$  é a constante de Langmuir, em  $L \text{ mg}^{-1}$ , relacionada à constante de equilíbrio, que expressa a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato; e a energia de adsorção (MONTEIRO, 2009).

A linearização da Equação 1 nos fornece a Equação 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{máx.}}} + \frac{1}{q_{\text{máx.}} \times K_L} \quad (2)$$

Ao plotar o gráfico  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  o coeficiente angular da reta obtido é indicado por  $q_{\text{máx.}}$  e o coeficiente linear corresponde a  $K_L^{-1}$ .

Outro parâmetro importante para avaliar detalhadamente a natureza favorável da adsorção, é o fator de separação adimensional  $K_R$ , definido pela Equação 3:

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L \times C_i} \quad (3)$$

Onde:  $C_i$  é a concentração inicial do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Dependendo do valor de  $K_R$  é possível se classificar a isoterma de acordo com as relações da Tabela 5 a seguir (PEREIRA, 2008):

**Tabela 5.** Relação entre o fator  $K_R$  e o tipo de isoterma.

$K_R$	Tipo de isoterma
$K_R > 1$	Desfavorável
$K_R = 1$	Linear
$0 < K_R < 1$	Favorável
$K_R = 0$	Irreversível

Fonte: Malkoc *et al.*, 2006 *apud* Pereira 2008.

Na adsorção em batelada, o volume da solução é finito e o adsorbato é colocado em contato com a solução em um processo descontínuo e em tempo fixo. A concentração do soluto diminui com o progresso da adsorção. Neste caso, a quantidade de adsorbato adsorvida no sólido ( $q_e$ ) é calculada através do balanço de massa na Equação 4 e a porcentagem de adsorção (%) é calculada pela Equação 5 (DONAT *et al.*, 2005 *apud* PEREIRA, 2008).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m(g)} \times V \quad (4)$$

Onde:  $C_i$  é a concentração inicial dos íons metálicos em solução em  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$C_e$  é a concentração em equilíbrio (final) dos íons metálicos em solução em  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$V$  é o volume em litros (L) da solução contendo os íons metálicos;

$m$  é a massa do adsorvente, dada em gramas (g).

$$\% \text{ adsorção} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

### 3.6.4 Modelo de isoterma de Freundlich

Em 1907, Freundlich apresentou sua equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada. Pressupõe-se que, com o aumento da concentração do adsorbato aumenta também a sua concentração adsorvida na superfície do adsorvente (GUSMÃO, 2011; PINO, 2005). A expressão matemática da isoterma de Freundlich é dada segundo a Equação 6 a seguir:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio;

$C_e$  é a concentração do adsorbato em equilíbrio, dada em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich e um indicador da capacidade de adsorção;

O parâmetro  $1/n$  reflete a intensidade de adsorção de acordo com a teoria de Freundlich, o que dá uma indicação sobre a favorabilidade da adsorção. Se o valor de  $1/n$  ficar no intervalo de 0 a 1 indica que a adsorção é favorável. Tanto  $K_F$  quanto  $1/n$  são constantes empíricas de Freundlich obtidas através da linearização da Equação 6 na forma da Equação 7, assim:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

A representação gráfica de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  é uma função linear cuja inclinação é igual a  $1/n$  e na interseção com o eixo,  $\log q_e$  é igual a  $\log K_F$ . Portanto através do coeficiente angular da reta pode-se calcular  $n$  e através do coeficiente linear pode-se calcular o valor de  $K_F$  (PINO, 2005).

### 3.7 ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Em processos de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo de adsorção, onde valores altamente negativos refletem uma adsorção mais energeticamente favorável (SARIN e PANT, 2006 *apud* PEREIRA, 2008). As reações são consideradas espontâneas em sistemas onde houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos, e portanto o valor de  $\Delta G^\circ$  é negativo (MONTEIRO, 2009).

A constante de Langmuir ( $K_L$ ) frequentemente é utilizada, em diversos trabalhos, para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs, como constante de equilíbrio, segundo a Equação 8:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (8)$$

Onde:  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia livre de Gibbs, em  $\text{KJ mol}^{-1}$ ;

$R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \times 10^{-1} \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );

$T$  é a temperatura em Kelvin (K);

$K_{eq}$ . É a constante de equilíbrio da reação, em  $\text{L mol}^{-1}$ .

Ainda segundo a Chagas (1999), o módulo de  $\Delta G^\circ$  além de indicar a espontaneidade do processo de adsorção, permite ainda presumir se o processo é químico ou físico, conforme a Tabela 6:

**Tabela 6.** Correlação entre os valores da variação da energia livre de Gibbs e o tipo de adsorção.

Valor de $\Delta G^\circ$	Tipo de adsorção
$\Delta G^\circ < 20 \text{ KJ mol}^{-1}$	Fisissorção
$20 \leq \Delta G^\circ \leq 80 \text{ KJ mol}^{-1}$	Fisissorção e Quimissorção
$\Delta G^\circ > 80 \text{ KJ mol}^{-1}$	Quimissorção

Fonte: Chagas (1999).

### 3.8 CINÉTICA DE REMOÇÃO DOS METAIS

A velocidade de uma reação química é um parâmetro importante, determinada pelas concentrações dos reagentes e produtos envolvidos. A cinética das reações químicas é utilizada industrialmente para prever a eficiência de materiais, e assim é uma importante ferramenta na implementação de novas tecnologias de sorção (PINO, 2005; MONTEIRO, 2009).

A ordem da reação é predita através da lei empírica de velocidade, ou seja, é uma característica empírica da reação determinada experimentalmente. Diz-se que uma reação é de primeira ordem quando a velocidade é diretamente proporcional a concentração do reagente, assim, quando dobra-se a concentração, a velocidade dobra, quando triplica-se a concentração, a velocidade triplica, e assim por diante. Em reações de ordem zero a velocidade independe da concentração (ATKINS, 2001).

Estas leis de velocidade da reação, no entanto, são limitadas, e a necessidade de adaptações produziram modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, baseados na capacidade de adsorção dos sólidos (MONTEIRO, 2009).

O modelo de Lagengren (1898) foi o primeiro desenvolvido para um processo de sorção em um sistema sólido-líquido, sendo o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida (PINO, 2005).

#### 3.8.1 Teste para reação de pseudo-primeira ordem

A equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagengren está representada pela Equação 9 a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Integrando-se a Equação (9) de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  obtém-se a Equação 10, conforme:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{K_1}{2,303} t \quad (10)$$

Reorganizando a Equação 10 em sua forma linearizada, temos a Equação 11:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (11)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  é a quantidade de adsorbato retido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$  é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

A constante de velocidade  $K_1$  é obtida através da curva  $\log(q_e - q_t)$  em função do tempo, assim como o valor de  $q_e$ , o qual posteriormente é comparado com o  $q_e$  experimental.

### 3.8.2 Teste para reação de pseudo-segunda ordem

Conforme a lei de velocidade de segunda ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação (12) a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Onde:  $K_2$  é a constante do modelo de pseudo-segunda ordem dada em  $\text{g mg min}^{-1}$ .

Novamente, através da integração da Equação (12) de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  obtém-se a Equação 13, assim:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (13)$$

Linearizando-se a Equação 13, temos a Equação 14:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Quando o processo de adsorção corresponde a uma cinética de pseudo-segunda ordem, o gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$ , da Equação 14, fornece uma

relação linear, na qual  $q_e$  e  $k_2$  podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico (MONTEIRO, 2009).

### 3.9 DESSORÇÃO

A dessorção é o processo inverso da adsorção e vários fatores podem provocar a dessorção do adsorbato, como um aumento na temperatura, variação do pH, mudança na fase fluida, entre outros.

A dessorção é importante para adsorventes que necessitam regeneração e, com isso, tornar a adsorção um processo mais econômico. Baixas taxas de dessorção, em casos particulares, sugestionam um processo de quimissorção (NAMASIVAYAM, 1998 *apud* BALDISSARELLI, 2006).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARO DA BIOMASSA

Os caroços de açaí utilizados para os ensaios em batelada foram coletados em uma barraca de venda de açaí na ilha de Mosqueiro, distrito do município de Belém do Pará, logo após o seu despulpamento (Figura 11). O caroço de açaí foi lavado, primeiramente em água corrente para que se retirasse o excesso de borra remanescente e, posteriormente, com vários enxágues em água destilada.



**Figura 11.** Rejeito de caroço de açaí.  
**Fonte:** Costa (2013).

Após a higienização, a biomassa foi submetida ao processo de secagem, em estufa, a uma temperatura de 80°C até atingir peso constante. A biomassa seca foi triturada, e o pó (Figura 12) obtido foi separado em peneiras granulométricas e as porções foram acondicionadas em recipientes para posterior utilização.



**Figura 12.** Pó do caroço de açaí triturado e peneirado.  
**Fonte:** Costa (2013).

## 4.2 EQUIPAMENTOS

A balança analítica digital modelo Quimis Q500L210C (Figura 13) foi empregada na pesagem da biomassa. Os ensaios em batelada foram realizados em uma mesa agitadora orbital Lab Liner shaker modelo 3520; nas etapas de moagem e separação do biossorvente foram utilizados um moinho de facas e peneiras granulométricas Bertel; os valores de pH foram ajustados com auxílio do pHmetro digital de bancada Logen Scientific modelo LS300-HH.

Um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) Thermo modelo Ice 3300, Reino Unido-Cambridge, foi usado na determinação da concentração de Zn(II) e Ni(II), usando chama de ar/acetileno como fonte de energia e lâmpada de cátodo oco.

## 4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada em sistema desionizador (Elgastat, Inglaterra).

Soluções padrão de zinco e níquel empregadas nos ensaios de adsorção foram preparadas a partir dos sais  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , na concentração  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para ambas as soluções, sendo  $HNO_3$  a 1% (v/v) para o zinco, e  $HNO_3$  a 3% (v/v) para o níquel. As soluções padrões de zinco e níquel foram as mesmas utilizadas na preparação dos padrões da curva analítica e na mesma concentração ácida das suspensões aquosas, para a calibração do espectrômetro FAAS.

Ajustes nos valores de pH foram feitos com adição de ácido clorídrico (HCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e hidróxido de sódio (NaOH)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de acordo com a necessidade durante a realização dos ensaios.

## 4.4 DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS

Os frascos de centrífuga em polietileno, vidrarias e ponteiras das micropipetas foram lavados com detergente neutro em água corrente e em seguida com água deionizada. Logo todo material foi submerso em solução de  $HNO_3$  10% (v/v) por 24

horas. Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água destilada e deionizada e secos em capela de fluxo laminar.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

A caracterização do pó do caroço de açaí foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV acoplado com sistema EDS (*Energy Dispersive System*) modelo LEO-1430. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e o tempo de recobrimento foi de 1,5 minutos. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 15 mm. A granulometria utilizada para o pó do caroço do açaí foi 60 mesh.

O espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Thermo Nicolet, modelo IS-5 com faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  foi empregado para elucidar os grupos funcionais presentes no material biosorvente. As análises foram realizadas no Laboratório da Charis Thechnology (Vinhedo-SP).

#### 4.6 ENSAIOS DE BIOSORÇÃO EM BATELADA

Os ensaios em triplicata de biossorção foram realizados em batelada, utilizando frascos de teflon de 50 mL. Os sistemas foram compostos de 20 mL da solução dos metais zinco e níquel, e 0,10 g da biomassa.

##### 4.6.1 Capacidade de remoção dos metais – Concentração

Os experimentos para estimar a capacidade de remoção dos metais foram realizados em triplicata, utilizando 0,10 g do biossorvente e 20,0 mL de solução sintética de Zn(II) nas concentrações de 40, 60, 80, 100 e 150  $\text{mg L}^{-1}$ . Para os ensaios com solução sintética de Ni(II) a mesma massa e volume foram utilizados, porém as concentrações foram 5, 10, 20, 25, 50, 80, 120 e 150  $\text{mg L}^{-1}$ . Os sistemas usados para o Zn(II) foram mantidos em agitação em mesa agitadora (Figura 13) a 150 rpm durante 6 h de contato, e os sistemas usados para o Ni(II) foram agitados durante 1 h a 250 rpm. As misturas foram filtradas em papel de filtro qualitativo e

suas concentrações de equilíbrio determinadas por FAAS. A taxa de retenção do metal adsorvido foi calculada através do decréscimo da concentração dos íons metálicos no meio a partir da concentração inicial e da concentração em equilíbrio após o contato com o biossorvente, conforme a Equação 5, apresentada anteriormente no item 3.6.3.



**Figura 13.** Ensaio de biossorção em mesa agitadora orbital Lab Liner shaker.

**Fonte:** O autor (2014).

#### **4.6.2 Influência do tempo de contato**

Massas de 0,10 g de biossorvente foram colocadas em contato com 20 mL da solução dos metais em ambos os experimentos, e mantidas sob agitação a 160 rpm para o zinco e 250 rpm para o níquel, em temperatura de  $25 \pm 3$  °C. Foram coletadas alíquotas nos intervalos de tempo: 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 e 24 h. Os modelos utilizados no ajuste dos resultados de cinética foram baseados em estudos anteriormente relatados na literatura para biossorventes.

#### **4.6.3 Influência do tamanho da partícula**

A influência da granulometria sobre a biossorção foi estudada empregando-se tanto para o íon Zn(II) quanto para o íon Ni(II), o pó do caroço do açaí separado em peneiras granulométricas com malhas de 16 (1,00 mm), 35 (0,425 mm), 60 (0,250 mm), 80 (0,180 mm) e 150 (0,106 mm) mesh em triplicata. Para o ensaio foram utilizados 0,10 g da massa do biossorvente nas diferentes faixas granulométricas,

com 20,0 mL da solução de cada metal, na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, permanecendo sob agitação por 6 e 1h, os íons zinco e níquel, respectivamente.

#### **4.6.4 Influência da massa empregada**

Para a verificação da influência da massa no processo de remoção, utilizou-se 0,05, 0,10, 0,20 e 0,25 g do material adsorvente e 20,0 mL das soluções sintéticas de Zn(II) e Ni(II) na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>. As misturas foram submetidas à agitação em mesa agitadora orbital, à velocidade de 150 rpm por 6 horas para o zinco, e 250 rpm durante 1 hora para o níquel. Decorrido o tempo de contato, as misturas foram filtradas e as concentrações em equilíbrio foram analisadas por FAAS.

#### **4.6.5 Influência do pH**

O efeito do pH no processo de adsorção foi avaliado em sistemas contendo 20,0 mL de solução com concentração 80 mg L<sup>-1</sup> para ambos os metais Zn (II) e Ni(II) e 0,10 g do pó do caroço de açaí. O pH foi ajustado para valores na faixa de 2 a 9 pela adição de soluções 0,1 e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaOH ou HCl. Os sistemas para o íon Zi(II) foram mantidos sob agitação orbital por 6 horas a 150 rpm, e para o íon Ni(II) durante 1 hora a 250 rpm. Decorrido o tempo de contato, as misturas foram filtradas e o filtrado analisado por FAAS.

### **4.7 ENERGIA LIVRE DE GIBBS**

A variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) foi calculada considerando a constante de Langmuir ( $K_L$ ) como constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), conforme a Equação 8 no item 3.7.

### **4.8 DESSORÇÃO**

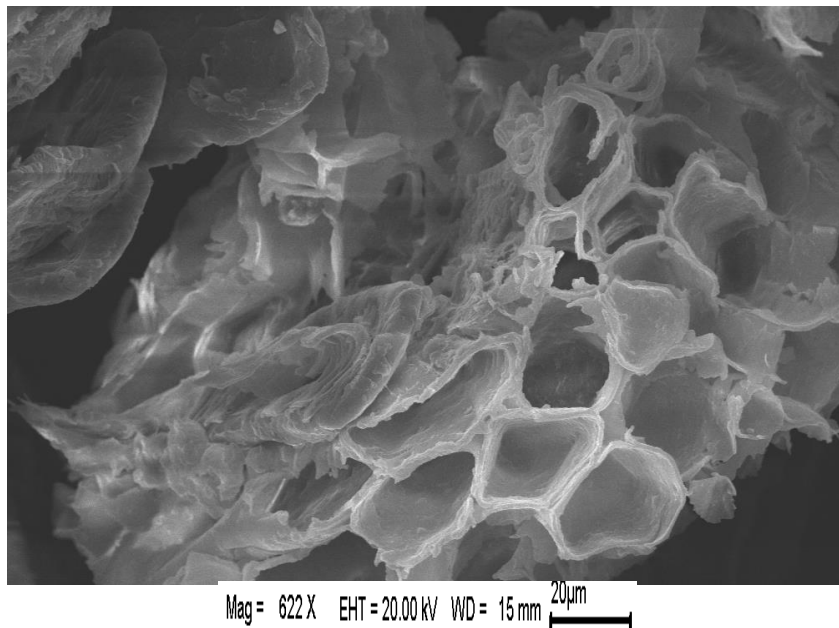
A possibilidade de reutilização da biomassa como biossorvente foi considerada fazendo-se o estudo da dessorção a partir da filtração das soluções já utilizadas no estudo de adsorção, onde o biossorvente retido no filtro foi lavado com

água destilada e seco em estufa durante 30 minutos a 60°C. Depois de seco, foi pesado 0,10 g do material e colocado sob agitação durante 1 h, com 20,0 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente foi efetuada a filtragem e determinação da espécie metálica nas soluções por FAAS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

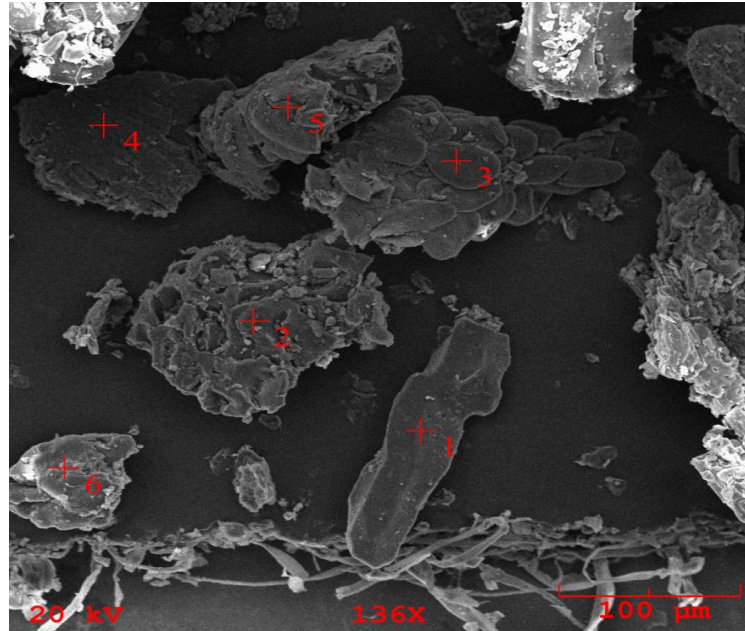
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DO CAROÇO DE AÇAÍ

A Figura 14 apresenta a micrografia do pó do caroço de açaí, caracterizado através de MEV. Na imagem ampliada 622 vezes, observa-se que o biossorvente apresenta irregularidades e furos tubulares grandes que indicam a presença de macroporos em toda a sua superfície. Essa disposição estrutural pode favorecer a aderência dos íons metálicos presentes em soluções aquosas nas diferentes seções da superfície irregular do biossorvente.



**Figura 14.** Micrografia do pó do caroço de açaí (60 mesh).

O pó do caroço de açaí é uma matéria orgânica constituída principalmente de carbono (59,99 %) e oxigênio (37,04), embora apresente outros elementos em sua composição em valores menos representativos, como o potássio, conforme os pontos apresentados na Figura 15 e quantificados na Tabela 7. A morfologia porosa do pó do caroço do açaí facilita a remoção dos metais em solução, devido à sua superfície irregular que permite a adsorção dos metais nas diferentes partes do material.



**Figura 15.** Micrografia do pó do caroço de açaí (60 mesh).

**Tabela 7.** Concentrações pontuais dos elementos maiores e menores (%) no pó do caroço do açaí

Elementos	Pontos*						Média (%)
	1	2	3	4	5	6	
C	59,607	61,883	57,903	60,509	60,457	59,584	59,99
O	36,436	35,473	39,954	38,068	37,415	34,921	37,04
Mg	0,072	0,328	0,248	0,223	0,146	0,086	0,18
P	0,253	0,192	0,148	0,063	0,142	0,731	0,25
S	0,314	0,269	0,187	0,152	0,154	0,842	0,32
Cl	0,783	0,374	0,066	0,227	0,338	0,531	0,39
K	1,802	0,961	0,424	0,495	0,94	1,615	1,04
Ca	0,074	0,125	0,37	0,043	0,032	0,189	0,14
Mn	0,157	0,085	0,315	0,06	0,056	0,175	0,14
Fe	0,076	0,052	0,055	0,02	0,083	0,686	0,16
Ni	0,125	0,053	0,087	0,053	0,069	0,137	0,09
Cu	0,124	0,095	0,119	0,041	0,069	0,148	0,10
Zn	0,177	0,111	0,124	0,045	0,101	0,355	0,15

\*Os valores correspondentes a cada elemento, referem-se a análise dos pontos apresentados na Figura 15.

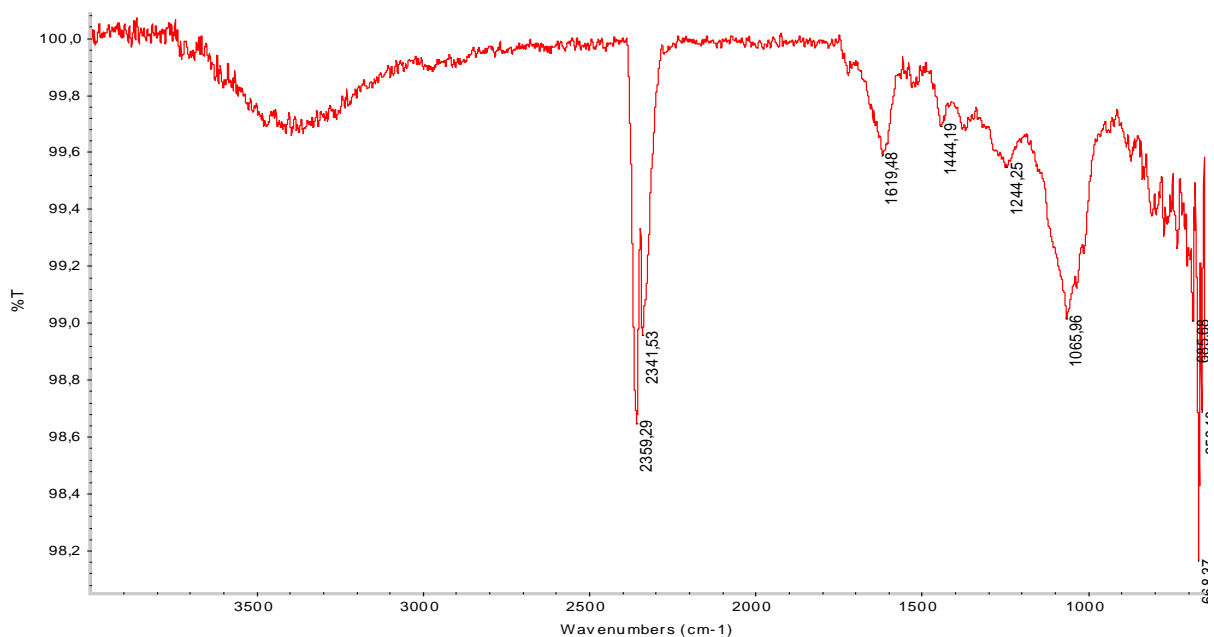
A capacidade de remoção de íons metálicos pelo pó do caroço do açaí depende da composição química da sua superfície, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela sorção.

A Tabela 8 apresenta as frequências das bandas de alguns grupos funcionais presentes na biomassa, o que dá uma ideia sobre sua natureza e ratifica a presença majoritária de carbono e oxigênio apontada pelos resultados do EDS.

**Tabela 8.** Grupos funcionais mais significativas presentes no pó do caroço do açaí.

Grupos Funcionais	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
-C-O, -C-N, -P=O, P=O, P-OH, P-O-C	1065,96
-COO <sup>-</sup> , -C=O	1619,48
-CH	2359,24

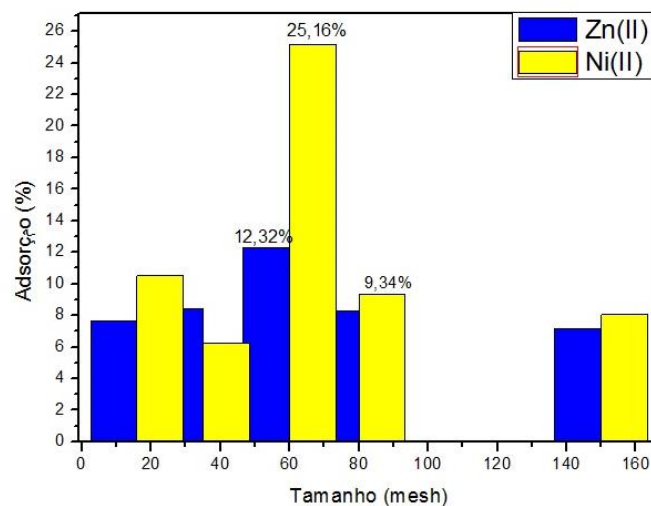
A Figura 16 apresenta o espectro infravermelho do pó do caroço do açaí. A banda em 1619,48 cm<sup>-1</sup> é devida a vibração C=C de anel aromático e a banda em 1065,96 cm<sup>-1</sup> é devida a vibração axial de C-O. É importante notar a ausência de bandas em torno de 1700 cm<sup>-1</sup>; isso indica que aldeídos, cetonas e ésteres estão ausentes ou abaixo do limite de detecção (PINO, 2005).



**Figura 16.** Espectro infravermelho do pó do caroço do açaí (60 mesh).

## 5.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA BIODSORÇÃO

Sabe-se que o tamanho da partícula influencia na capacidade de adsorção, visto que muitos materiais apresentam melhor remoção quando em tamanhos menores, considerando a relação com superfície de contato; e considerando também essa influência nos custos operacionais de um processo, foram estudadas as faixas granulométricas de 16 a 150 mesh (1,00 a 0,106 mm) da biomassa do caroço de açaí a fim de apontar a que apresenta melhor percentual de remoção dos íons Zn(II) e Ni(II), apresentado na Figura 17.



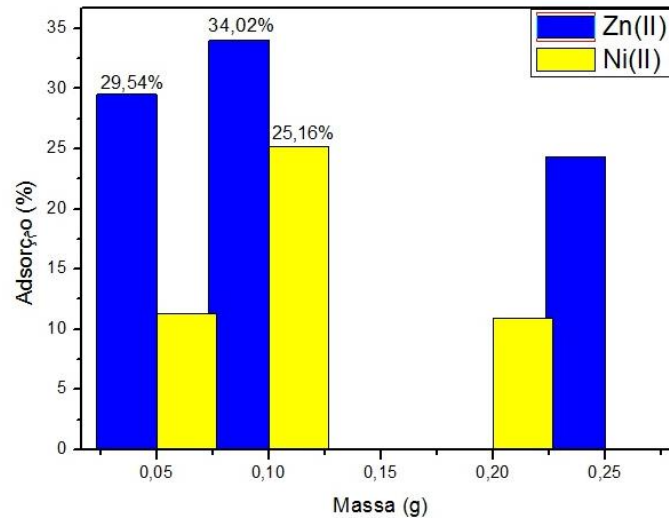
**Figura 17.** Relação entre o tamanho da partícula do pó do caroço de açaí e o percentual de remoção dos íons Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> pelo pó do caroço de açaí. Concentração inicial da biomassa: 5 g L<sup>-1</sup>; concentração inicial: 80 mg L<sup>-1</sup>; tempo de contato: 6 h e 1h; pH 6 e 5.

Foi observado para ambos os íons metálicos estudados que o tamanho de 60 mesh (0,250 mm) obteve os melhores percentuais de adsorção pelo pó do caroço, como mostrado na Figura 17, assim sendo essa foi a granulometria empregada nos testes subsequentes. Nota-se ainda que para os outros tamanhos há pouca variação na porcentagem de adsorção dos metais.

## 5.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MASSA NA BIODSORÇÃO

Neste experimento foram analisadas as massas (g) mais apropriadas do pó do caroço de açaí na remoção dos íons Zn (II) e Ni(II) em soluções aquosas. A partir dos valores de percentual de remoção do íon metálico *versus* a massa do pó do

caroço de açaí apresentada na Figura 18 foi possível verificar que aumentando a massa do bioissorvente a remoção foi incrementada até concentração de 5 g L<sup>-1</sup>, atingindo o valor de 34,0 % de remoção do íon Zn (II) em solução aquosa.



**Figura 18.** Influência da massa do pó do caroço de açaí no processo de bioissorção dos íons Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>.

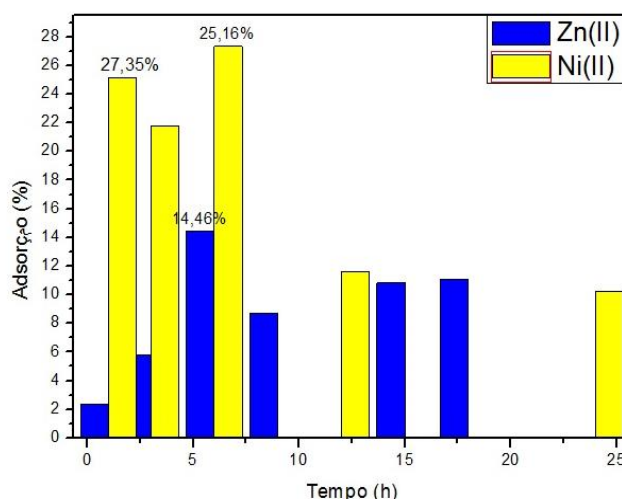
Concentração inicial: 80 mg L<sup>-1</sup>; tempo de contato: 6 h e 1h; pH 6 e 5; 60 mesh.

Este incremento também é observado para os valores percentuais de remoção do íon Ni(II), quando dobrada a massa de 0,05 g para 0,10 g, o percentual de adsorção mais que dobrou, saltando de 11,27% para 25,16%. Salto não demonstrado quando a massa foi aumentada novamente, e isso pode ter relação com a interferência entre os sítios de ligações decorrente do aumento da dose do bioissorvente, resultando na baixa captação do íon metálico, conforme sugerido por Gadd *et al.* (1988).

#### 5.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA BIOSSORÇÃO

Os dados da cinética de adsorção, considerando o tempo de contato e entre o bioissorvente e a porcentagem de remoção dos íons Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> pelo pó do caroço de açaí são apresentados na Figura 19. Fixou-se o tamanho da partícula bioissorvente em 60 mesh (0,250 mm) e variou-se o tempo de contato de 1 a 24 h para determinar o tempo de equilíbrio do processo de bioissorção do zinco. Observa-se que a bioissorção do íon Zn (II) pelo pó do caroço de açaí é crescente com o tempo e o equilíbrio é alcançado em torno de 6 horas de contato da solução de Zn (II) com o

bioissorvente. Para ensaios posteriores, o tempo de contato do bioissorvente com a solução de zinco foi fixado em 6 h.



**Figura 19.** Influência do tempo de contato do processo de bioissorção dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  pelo pó do caroço de açáí. Concentração inicial da biomassa:  $5\text{ g L}^{-1}$ ; concentração inicial:  $80\text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6 e 5; 60 mesh).

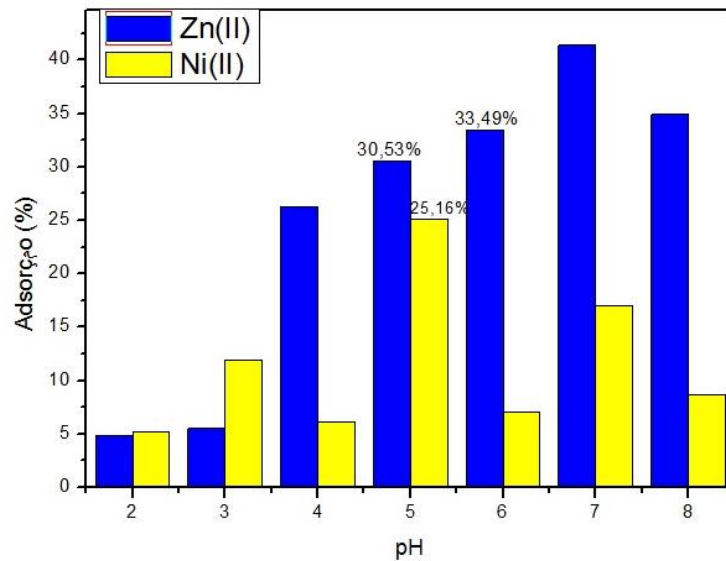
Os valores encontrados após os ensaios de adsorção do íon  $Ni(II)$  mostram que até o tempo de 6 horas os percentuais de adsorção são em torno de 20%, reduzindo pela metade com o aumento do tempo de contato. Embora tenha apresentado a maior porcentagem de adsorção em 6 h, optou-se por fixar em 1 hora o tempo de contato para os ensaios posteriores realizados para as soluções com íon  $Ni(II)$ , devido a pequena diferença entre os valores 27,35 (6 h) e 25,16 (1 h) e visando a otimização do processo.

## 5.5 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH NA BIOSSORÇÃO

A Figura 20 apresenta a influência do pH na capacidade de remoção dos íons  $Zn(II)$  e  $Ni(II)$ , relatado na literatura como um dos parâmetros mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa devido a sua influência sobre a especiação do metal na solução e a carga dos sítios ativos na superfície do bioissorvente (PINO, 2005).

Os valores para o zinco se mantem crescente a partir do pH 2,0 até 7,0. Os resultados obtidos indicaram que a maior capacidade adsortiva para o íon  $Zn(II)$  é observada em valor de pH entre 6,0 e 7,0. A partir deste valor inicia-se a precipitação do zinco como hidróxido de zinco ( $Zn(OH)_2$ ), conforme foi previsto pela aplicação do produto de solubilidade para verificação do pH limite (Tabela 9), a partir

do qual começa a precipitação como hidróxido, e assim era esperada a queda da remoção do zinco devido à sua precipitação. Nesse contexto, as soluções do íon zinco utilizadas nos experimentos posteriores foram fixadas em pH 6,0.



**Figura 20.** Influência do pH no processo de biossorção dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  pelo pó do caroço de açai.

Concentração inicial da biomassa:  $5\text{ g L}^{-1}$ ; concentração inicial:  $80\text{ mg L}^{-1}$ ; tempo de contato: 6 h e 1h; 60 mesh.

É possível observar um comportamento diferente para o íon o  $Ni(II)$ , o qual apresenta queda entre pH 3 e 4, passando a uma sorção mais significativa em pH igual 5. No caso do níquel, esta queda é devido a sua precipitação como  $Ni(OH)_2$  já evidenciada a partir do pH 6,0, embora o pH limite calculado através de seu  $K_{ps}$  seja 7,83. Em virtude desta observação o valor de pH igual a 5,0 foi considerado como valor fixo para os demais ensaios com este metal.

A verificação do pH limite predito através  $K_{ps}$  ajuda a evitar a utilização de valores de pH equivocados, já que acima do pH limite a precipitação estará acontecendo junto com a adsorção, produzindo resultados falsos de pH ótimo, conforme mostra a Tabela 8 para a concentração de  $80\text{ mg L}^{-1}$  utilizada nos ensaios.

**Tabela 9.** Produtos de solubilidade, pH limite e reações de precipitação dos hidróxidos zinco e níquel.

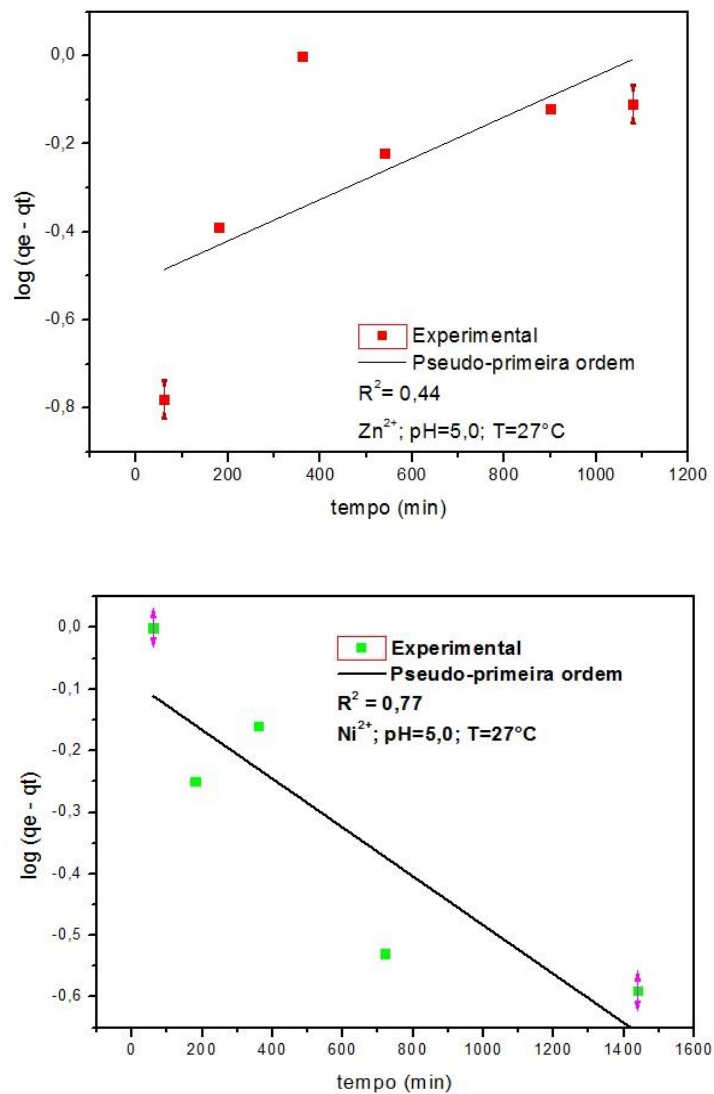
Íon Metálico	$K_{ps}^*$	pH	Reação
$Zn^{2+}$	$1,2 \times 10^{-17}$	7,00	$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2$
$Ni^{2+}$	$6,0 \times 10^{-16}$	7,83	$Ni^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Ni(OH)_2$

Fonte:\*  $K_{ps}$  (Zn): Fatibello, 2013;  $K_{ps}$  (Ni): Harris, 2008;

## 5.6 CINÉTICA DA BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Zn(II) E Ni(II)

### 5.6.1 Teste de Pseudo-Primeira Ordem

A cinética da bioissorção dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  foram testadas segundo o modelo de pseudo-primeira ordem. A Figuras 21 apresenta o modelo para os íons zinco e níquel para o pó do caroço do açaí.

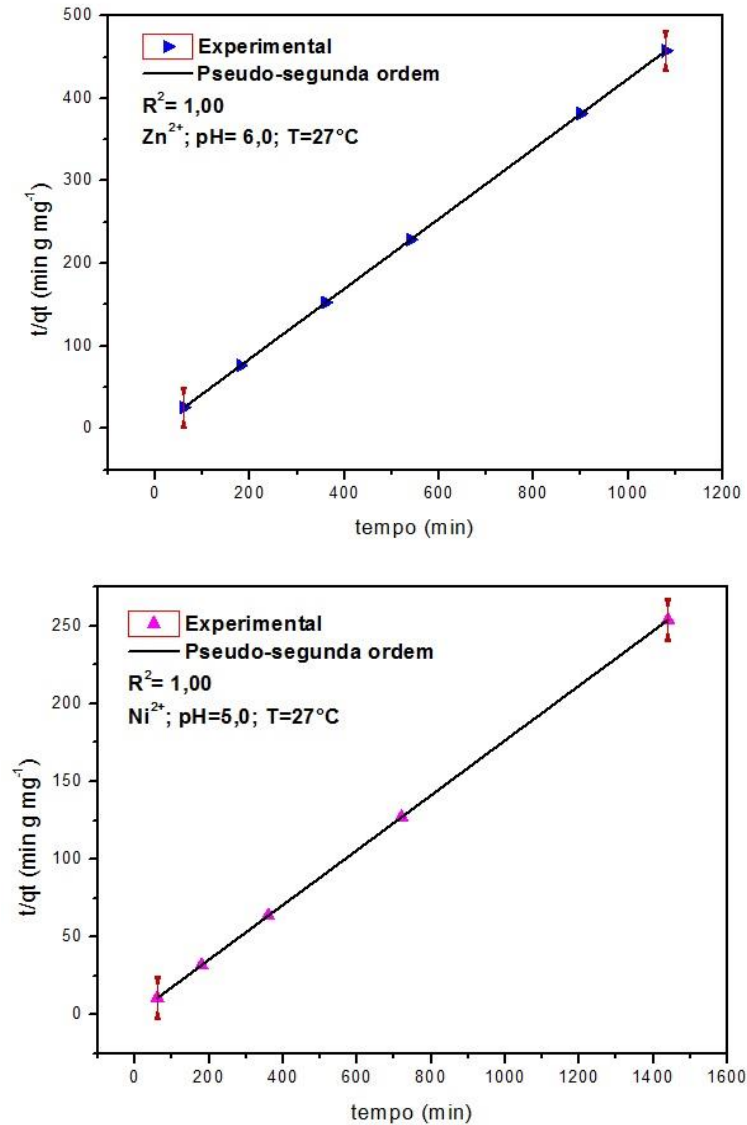


**Figura 21.** Modelo cinético de pseudo-primeira ordem de bioissorção para os íons Zn(II) e Ni(II).

Os dados experimentais não apresentam um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, tanto para o íon zinco como para o níquel verificados por seus coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de 0,44 e 0,77, respectivamente.

### 5.6.2 Teste de Pseudo-Segunda Ordem

A Figura 22 apresenta o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os íons  $Zn(II)$  e  $Ni(II)$ , respectivamente.



**Figura 22.** Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os íons  $Zn(II)$  e  $Ni(II)$  empregando o pó do caroço do açaí.

Os dados experimentais foram perfeitamente ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem, conforme observado através do coeficiente de correção ( $R^2$ ) sendo igual a 1 para ambos os metais analisados.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $q_e$  e  $R^2$ , calculados a partir dos coeficientes linear e angular das equações dos modelos cinéticos empregadas.

**Tabela 10.** Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para remoção de Zn(II) e Ni(II) pelo pó do caroço do açaí.

Metal	Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem			q <sub>e</sub> exp.
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e1</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g mg min <sup>-1</sup> )	q <sub>e2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
Zinco	1,15 10 <sup>-3</sup>	0,30	0,4498	- 4, 27. 10 <sup>1</sup>	2,36	1,0000	2,36
Níquel	9,212 10 <sup>-4</sup>	0,81	0,7792	- 3,89 .10 <sup>1</sup>	5,67	1,0000	5,67

O valor teórico encontrado de q<sub>e</sub> pelo modelo de pseudo-primeira ordem não apresenta concordância com o valor de q<sub>e</sub> experimental, portanto, o processo de biossorção não corresponde ao modelo de pseudo-primeira ordem, além de ter apresentado valores não apreciáveis para R<sup>2</sup>, o que corrobora para a não adequação do modelo.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficiente de correlação obtido com o ajuste linear excelente, R<sup>2</sup> = 1,00, sendo os valores da constante de velocidade k<sub>2</sub> para o zinco igual a - 4, 27x10<sup>1</sup> g mg min<sup>-1</sup> e q<sub>e</sub> igual a 2,36 mg.g<sup>-1</sup>, e para o níquel a constante k<sub>2</sub> é - 3,89x10<sup>1</sup> g mg min<sup>-1</sup> e q<sub>e</sub> igual a 5,67 mg.g<sup>-1</sup> determinados a partir dos valores do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta ajustada, respectivamente.

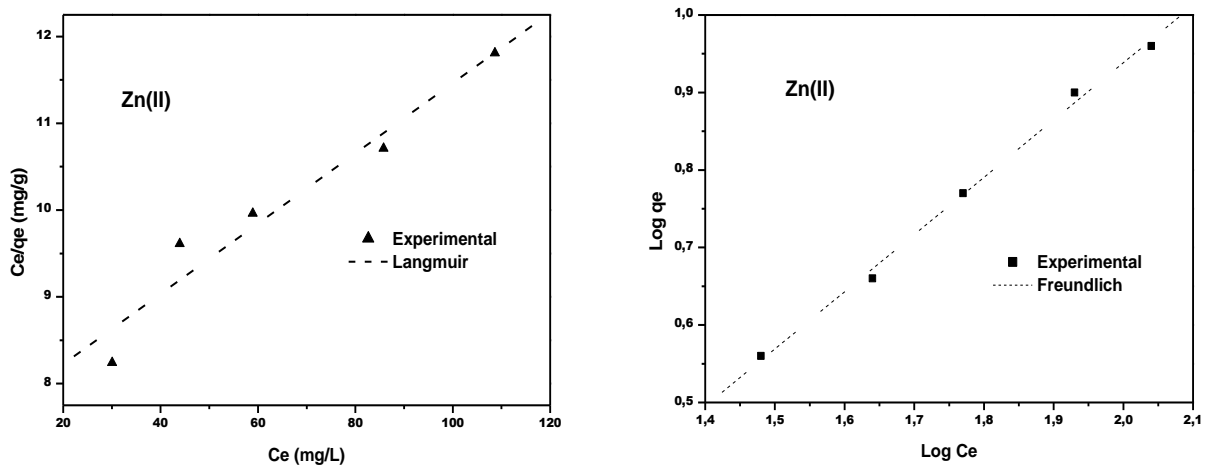
Os valores de q<sub>e</sub> obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem para os dois metais analisados são exatos aos valores de q<sub>e</sub> obtido nos ensaios experimentais de 2,36 mg g<sup>-1</sup> para Zn(II) e 5,67 mg g<sup>-1</sup> para o Ni(II).

Considerado essa similaridade entre os valores calculados e experimentais, juntamente com o valor do coeficiente de correlação, é sugerido que o processo de biossorção do pó do caroço do açaí segue uma cinética de pseudo-segunda ordem.

## 5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados a fim de se obter a capacidade máxima de saturação da biomassa do pó do caroço de açaí, assim como os outros parâmetros auxiliares na interpretação do processo de sorção. Os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, gerando gráficos de C<sub>e</sub> versus C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> para Langmuir; e log C<sub>e</sub> versus log

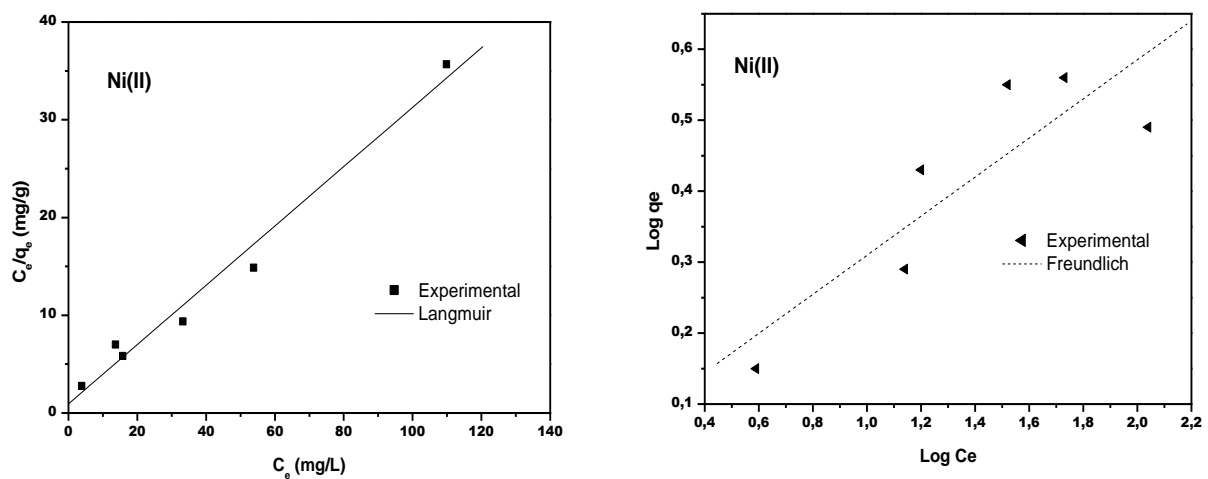
$q_e$  para Freundlich. A Figura 23 apresenta as isotermas de Langmuir e Freundlich nas formas linearizadas para o íon Zn(II).



**Figura 23.** Isotermas de Langmuir e Freundlich linearizada para biossorção do íon Zn(II).

Concentração inicial da biomassa:  $5 \text{ g L}^{-1}$ ; tempo de contato: 6 h; 60 mesh; pH: 6,0.

Os dados experimentais não se ajustaram adequadamente ao modelo de isoterma de Langmuir, como pode ser observado na Figura 23; já para a isoterma de Freundlich, os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo, conforme é possível atestar pelo valor do coeficiente de correção apresentado na Tabela 11. As isotermas de Langmuir e Freundlich, nas formas linearizadas para o íon Ni(II), são apresentadas na Figura 24.



**Figura 24.** Isotermas de Langmuir e Freundlich linearizadas para biossorção do íon Ni(II).

Concentração inicial da biomassa:  $5 \text{ g L}^{-1}$ ; tempo de contato: 1 h; 60 mesh; pH: 5,0.

As isotermas são caracterizadas por alguns valores que representam as interações superficiais entre o adsorvente e o adsorbato, tais como a afinidade.

A Tabela 11 apresenta estes valores na forma das constantes  $q_{\text{máx.}}$ ,  $K_L$  e  $K_F$  obtidas a partir das equações dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, juntamente com os seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

**Tabela 11.** Constantes de adsorção para os íons Zn(II) e Ni(II) no pó do caroço de açaí.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx.}}(\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F (\text{L mg}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
Zn(II)	24,69	$5,47 \cdot 10^{-3}$	0,9722	0,289	0,738	0,9980
Ni(II)	3,30	0,325	0,9899	1,08	0,275	0,8650

Os valores apresentados na Tabela 11 mostram que os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de Freundlich para o íon Zn(II) e ao modelo de Langmuir para o íon Ni(II) com valores de  $R^2$  de 0,9980 e 9899, respectivamente.

Os valores de  $q_{\text{máx.}}$  obtidos para os íons Zn(II) e Ni(II) representam a capacidade de carga máxima destas espécies pela biomassa, e foram de 24,69  $\text{mg g}^{-1}$  e 3,30  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.

O fator de separação  $K_R$ , calculados a partir da Equação 3 para  $\text{Zn}^{2+}$  ( $K_R = 0,54$ ) e para o íon  $\text{Ni}^{2+}$  ( $K_R = 0,02$ ) atestam o favorecimento da adsorção para os sistemas utilizando o pó do caroço de açaí como biossorvente, por terem valores entre 0 e 1.

De igual modo ao fator de separação ( $K_R$ ), o valor de  $1/n$ , relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos na biomassa, é 0,738 e 0,275, para os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente, portanto menores que 1, indicando que a biossorção é um processo favorável sob as condições experimentais empregadas.

Embora a comparação direta entre os biossorventes seja difícil devido à utilização de diferentes condições experimentais, ela fornece parâmetros sobre o comportamento da biossorção para o íon investigado. Utilizando os resultados do modelo de Langmuir apresentados na Tabela 11, a Tabela 12 apresenta a comparação entre o  $q_{\text{máx.}}$  de vários biossorventes utilizados na remoção do íon  $\text{Zn}^{2+}$  em meio aquoso.

**Tabela 12.** Comparação da capacidade de remoção (modelo de Langmuir) entre diferentes bioissorventes para o Zn(II).

Bioissorvente	$q_{\text{máx.}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	T( $^{\circ}\text{C}$ )	$C_{\text{biomassa}}$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	$C_i$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Referência
Carvão de osso de boi	65,48	3,0	30	1,5	50 – 150	Soares, 2012
Casca de noz pecã	82,8	5,5	25	4,0	100 – 1000	Vagheti, 2009
Cinza da casca do arroz	138,50	4,6	TA*	50,0	100 – 1000	Chaves <i>et al.</i> , 2009
Fibras do coco verde	4,9	5,0	TA*	16,7	100 – 500	Monteiro, 2009
Serragem de tronco de árvore	22,78	5,0	TA*	40,0	10 – 200	Yusoff <i>et al.</i> , 2014
Macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> seca	0,22	5,0	30	5,0	655	Lavarda, 2010
Casca de arroz	12,41	3,5	25	1,0	25	Zhang, 2013
Pó da casca do coco	17,857	-	30	5,0	5 – 200	Israel, 2012
Pó do caroço do açaí	24, 69	6,0	25	5,0	80	Este trabalho

\*TA: Temperatura ambiente

Através da observação dos dados na Tabela 12 é possível verificar que os valores empregados de pH e temperatura são bastante similares, sendo mais variados os valores da concentração inicial do metal e das quantidades de bioissorventes usadas.

O valor da capacidade máxima de adsorção para a cinza da casca do arroz empregado por Chaves *et al.* (2009) foi o maior verificado neste levantamento, com valor de  $138,50 \text{ mg g}^{-1}$ , confirmando a boa adsorção em materiais com superfícies ativadas.

Em relação as biomassas *in natura*, o pó do caroço do açaí se mostrou melhor bioissorvente, apresentando  $q_{\text{máx.}} = 24, 69 \text{ mg g}^{-1}$ , superior a fibras do coco com  $q_{\text{máx.}} = 4,9 \text{ mg g}^{-1}$  (MONTEIRO, 2009), casca do arroz com  $q_{\text{máx.}} = 12,41 \text{ mg g}^{-1}$  (ZHANG, 2013) e serragem de tronco de árvore com  $q_{\text{máx.}} = 22,78 \text{ mg g}^{-1}$  (YUSOFF *et al.*, 2014).

A Tabela 13 apresenta o levantamento de valores de capacidade máxima de adsorção para variados biossorventes utilizados na remoção do íon Ni<sup>2+</sup>.

**Tabela 13.** Comparação da capacidade de remoção (modelo de Langmuir) entre diferentes biossorventes para o Ni(II).

Biossorvente	q <sub>máx.</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	pH	T(°C)	C <sub>biomassa</sub> (g L <sup>-1</sup> )	C <sub>i</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Referência
Carvão de osso de boi	65,78	3,0	30	1,5	50 – 150	Soares, 2012
Turfa	8,08	4,5	TA*	4,0	5,4 – 172,1	Petroni, 2004
Fibras do coco	6,2	5,0	TA*	16,7	100 – 500	Monteiro, 2009
Bagaço de cana modificado	89,28	5,8 – 6,5	TA*	1,0	200	Assis, 2012
Casca de noz pecã	4,96	6,0	25	250,0	25	Moreira, 2010
Alga <i>Sargassum fipendula</i>	50,34	4,0	30	1,6	50 – 200	Seolatto, 2005
Algas arribadas	14,51	4,0	TA*	2,0	5 - 40	Mello <i>et al.</i> , 2006
Fungo <i>Trichoderma viride</i>	37,0	4,5	29,85	5,0	100	Sujatha, 2012
Cianobactéria <i>Oscillatoria laete-virens</i>	84,75	5,0	28	1,0	25 – 200	Das, 2012
Resíduos de chá	1,07	5,0	TA*	6,6	10 – 50	Aikpokpodion, 2010
Pó do caroço do açaí	3,30	5,0	25	5,0	80	Este trabalho

\*TA: Temperatura ambiente

A cianobactéria *Oscillatoria laete-virens* (DAS, 2012), apresentou o valor mais elevado de q<sub>máx.</sub>, sendo este igual a 84,75 mg g<sup>-1</sup>. Trata-se de um caso de biomassa ativa onde a bioacumulação está ligada ao sistema de defesa do microrganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica e a interação entre o metal e o microrganismo se dá através do metabolismo deste, propiciando uma maior adsorção (PINO, 2005). Assim como superfícies modificadas quimicamente apresentam boa capacidade de remoção como o bagaço de cana modificado estudado por Assis (2012), que apresentou capacidade de adsorção máxima superior à da cianobactéria (89,28 mg g<sup>-1</sup>).

Para biomassas *in natura* como fibras do coco (MONTEIRO, 2009), casca de noz pecã (MOREIRA, 2010), resíduos de chá (AIKPOKPODION, 2010) e ainda a turfa (PETRONI, 2004), os valores de  $q_{\text{máx}}$  para o íon níquel foram menos expressivos assim como para o pó do caroço de açaí, em comparação a capacidade de adsorção máxima do íon zinco para biossorventes *in natura*.

## 5.8 ENERGIA LIVRE DE GIBBS

O valor em módulo de  $\Delta G^\circ$  permite indicar a espontaneidade dos processos de adsorção e se o processo é químico ou físico. Os seguintes processos são indicados de acordo com valores de  $\Delta G^\circ$ : fisissorção se  $\Delta G^\circ < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; quimissorção junto com fisissorção se  $\Delta G^\circ = 20 \text{ a } 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; quimissorção se os valores de  $\Delta G^\circ$  são superiores a  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Neste estudo, utilizando-se o valor de  $K_L$  encontrados para os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , foram estimadas as energias livres de Gibbs conforme a Equação 8 do item 3.7, os valores obtidos para os íons, respectivamente, são  $-14,81 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-24,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Assim, os processos caracterizam-se em termos de fisissorção para o  $\text{Zn}^{2+}$  e quimissorção juntamente com fisissorção para o  $\text{Ni}^{2+}$ , e natureza espontânea.

## 5.9 DESSORÇÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de dessorção apontaram de forma satisfatória para a reutilização do biossorvente, sendo assim interessante seu emprego na remoção de íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em soluções aquosas. A Tabela 14 mostra os resultados que a dessorção do íon níquel foi maior quando utilizada a solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo a quantidade de níquel adsorvida de  $16,21 \text{ mg g}^{-1}$ , embora os resultados para as soluções de  $\text{HCl}$  e  $\text{KCl}$  não distem tanto deste valor.

**Tabela 14.** Composição das soluções de dessorção e razões para a dessorção de  $\text{Ni(II)}$ .

Solução de dessorção ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )	Dessorção (%)	Quantidade de $\text{Ni(II)}$ dessorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
NaOH	98,47	16,21
KCl	95,45	15,71
HCl	93,46	15,38

Houve a dessorção dos íons quando utilizadas as soluções de HCl, NaOH e KCl, e este resultado sugere que há atração eletrostática entre as cargas negativas dos sítios ativos do bioissorvente e os cátions analisados nos ensaios, demonstrando a possibilidade de regeneração da massa de pó de caroço de açaí pelo aumento da força iônica do meio associado a modificação do pH da solução de dessorção, o que corrobora com os resultados de variação da energia de Gibbs que indica um processo de fisissorção.

A Tabela 15 apresenta um resumo dos valores obtidos nos ensaios em triplicata empregando o pó do caroço do açaí como material bioissorvente dos íons Zn(II) e Ni(II).

**Tabela 15.** Resumo dos valores obtidos nos ensaios empregando o pó do caroço do açaí como bioissorvente.

PARÂMETROS	UNIDADE	METAL	
		Zn(II)	Ni(II)
Remoção de metais	%	> 33,5	> 25
Tempo de equilíbrio	h	6	1
pH	-	6,0	5,0
Massa	g	0,1	
Tamanho da partícula	mesh	60 (0,250 mm)	
Concentração do metal	mg L <sup>-1</sup>	80	
Modelo de Isoterma	-	Freundlich	Langmuir
K <sub>R</sub>	-	0,54	0,02
1/n	-	0,738	0,275
Tipo de Isoterma	-	Favorável	
Espontaneidade da adsorção	-	Espontânea	
Modelo Cinético	-	Pseudo-segunda ordem	
ΔG°	kJ mol <sup>-1</sup>	-14,81	-24,58
Tipo de Adsorção	-	Fisissorção	Quimissorção e fisissorção
Dessorção	-	Não testada	Passível

## 6 CONCLUSÃO

O pó do caroço de açaí empregado neste trabalho mostrou ser um bioissorvente eficiente que removeu mais de 33,5 % de íons Zn(II) presentes em solução aquosa. O tempo de equilíbrio foi alcançado com 6 h de contato e o estudo com a variação no pH indicou que maiores percentuais de remoção ocorreram em pH 6,0. Para o Ni(II) houve mais de 25 % da remoção de íons, considerando o pH 5,0 e o tempo de equilíbrio de 1 hora.

Os melhores resultados de adsorção foram obtidos com pouca dosagem do bioissorvente (0,1 g) e tamanho de 60 mesh (0,250 mm) na remoção dos íons.

Nos intervalos de concentrações empregados para o íon Zn<sup>2+</sup> entre 40 a 150 mg L<sup>-1</sup>, o modelo de isoterma que melhor correlacionou-se foi o de Freundlich. Já para o íon Ni(II), utilizando-se um intervalo maior de concentrações de 5 a 150 mg L<sup>-1</sup>, a melhor correlação aconteceu com o modelo de Langmuir. Para os dois ensaios (Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) e concentração que se mostrou mais eficiente foi a de 80 mg L<sup>-1</sup>.

Os fatores  $K_R$  (0,54 e 0,02) e  $1/n$  (0,738 e 0,275) obtidos através dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, atestaram a favorabilidade do processo de bioissorção, com valores no intervalo entre 0 e 1.

A caracterização do pó do caroço do açaí atestou ser um material rico em carbono (57,99%) e oxigênio (37,04%) e a micrografia do MEV indicaram a presença de macroporos em toda a sua superfície o que pode favorecer a aderência dos íons metálicos em solução no material bioissorvente; e o espectro na região do infravermelho atestou a composição elementar apresentada pelo EDS, através da presença dos grupos C=C e C-O, principalmente.

A cinética do processo estudada mostrou que a bioissorção de zinco e níquel pelo pó do caroço do açaí ajustou-se ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores da capacidade de adsorção de equilíbrio predita pelo modelo para zinco e níquel ( $q_e=2,36$  mg g<sup>-1</sup> e  $q_e=5,67$  mg g<sup>-1</sup>, respectivamente), são idênticos aos valores experimentais de  $q_e=2,36$  mg g<sup>-1</sup> para o zinco e  $q_e=5,67$  mg g<sup>-1</sup> para o níquel; o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta-se aos dados experimentais, apresentando um coeficiente de correlação excelente ( $R^2= 1$ ).

A energia livre de Gibbs para ambos os íons, apontou a natureza espontânea do processo de adsorção, apresentando valores negativos para os íons zinco e

níquel ( $\Delta G^\circ = -14,81 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta G^\circ = -24,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e caracterizando-se em termos de fisissorção para o  $\text{Zn}^{2+}$  e quimissorção e fisissorção para o  $\text{Ni}^{2+}$ .

A solução com  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  mostrou ser mais eficiente na dessorção dos íons níquel do pó do caroço do açaí (98,47%), e assim atestando a possibilidade de regeneração do biossorvente.

Os resultados apresentados podem ser considerados satisfatórios pois trata-se de uma biomassa residual abundante que não sofreu nenhuma modificação química prévia (*in natura*) o que reduz os gastos do processo de remoção e preparação do biossorvente, podendo ser empregado para tratamentos secundários de efluentes industriais, e ainda contribui para a diminuição do descarte inadequado desse material, minimizando os danos ambientais.

## 7 PUBLICAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 7.1 PUBLICAÇÕES

Trabalho apresentado na forma de painel na 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, intitulado “Estudo do pó do caroço de açaí na adsorção do íon  $Zn^{2+}$  em meio aquoso” no período de 25 a 28 de maio de 2014, em Natal – RN, evento nacional.

### 7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o desempenho do pó do caroço de açaí como bioissorvente em amostras de efluentes reais;

Avaliar a eficiência da bioissorção pelo pó do caroço do açaí em diferentes temperaturas;

Utilizar o pó do caroço do açaí regenerado (dessorvido) em vários ciclos de bioissorção e dessorção para avaliar a possibilidade de utilização em processo contínuo.

Testar o desempenho do pó do caroço do açaí como bioissorvente com a superfície ativada quimicamente e por carbonização.

## REFERÊNCIAS

- AIKPOKPODION, P.E.; IPINMOROTI, R.R.; OMOTOSO, S.M. Evaluation of Tea Biomass for Nickel Contaminated Waste Water Treatment. **Journal Soil Nature**, 4, ago, 2010, p. 7-16.
- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F. do; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana de açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia dos alimentos**. Campinas, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.
- ASSIS, P. A. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando o bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente**. 2012, 71 f. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto – MG, 2012.
- ATKINS, P. **Físico-Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, V. 2, 2008, 427 p.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química – Questionando a vida e o meio ambiente**, Porto Alegre: Ed. Bookman, 2001, 689 p.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 607 p.
- BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. 117 f. (Dissertação de Mestrado). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau 2006.
- BENVINDO DA LUZ, A., SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de minérios, 4ª ed. Revisada e ampliada**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2004, 858 p.
- BONIOLO, M. R. *et al.* Biomassa residual para remoção de íons uranilo. **Química Nova**. São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.
- BRASIL, CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. **Disposição sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA**. Brasília: CONAMA, 2011.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa Amazônia Oriental. **Sistema de Produção do Açaí**. Brasília: MAPA, v. 4, 2ª Ed. dez, 2006.
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano**. Brasília: MS, 2011.
- BRASIL. **LEI Nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento. **Conjuntura Mensal: Açaí (fruto)**. Brasília: MAPA/CONAB, 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2013**. Brasília: MME/SGM/DNPM, 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. **Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral**. Relatório Técnico 24: Perfil da Mineração do Níquel. Brasília: MME/SGM, 2009.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Superintendência da Zona Franca de Manaus – SUFRAMA. Superintendência Adjunta de Planejamento e Desenvolvimento Regional. Coordenação de Identificação de Oportunidades de Investimentos. Coordenação Geral de Comunicação Social. **Pontecialidades Regionais, Estudo da viabilidade econômica: Açaí**. Manaus: ISAE/FGV, 2003.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 361 p.

CALFA, B. A.; TOREM, M. L. Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por bioadsorção/bioflotação. Rem: **Rev. Esc. Minas**, vol.60, n.3, p. 537-542, 2007.

CHAVES, T. F. *et al.* Uso da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, 2009.

COLOMBO, A. **Bioadsorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. 2013, 115 f. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2013.

COSTA, O. F. **Estudo do potencial do pó do caroço do açaí como material bioadsorvente**. 2013, 57 f. (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2013.

DAS, S. Biosorption of chromium and nickel by dried biomass of cyanobacterium *Oscillatoria laete-virens*. **International Journal of Environmental Sciences**, vol. 3, 2012, p. 341-352.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Balço Mineral Brasileiro**. Brasília: DNPM, 2001.

DUFFUS, J.H. Heavy metals - A meaningless term? (IUPAC Technical Report) **Pure and Applied Chemistry**. vol.74, n. 5, p. 793 – 807, 2002.

EMSLEY, J. **Moléculas em exposição**: o fantástico mundo das substâncias e dos materiais que fazem parte de nosso dia a dia. São Paulo: Edgar Blücher, 2001.

FATIBELLO FILHO, O. **Introdução aos Conceitos e Cálculos da Química Analítica - Coleção Apontamentos**. vol. 2, São Paulo: EdUfscar, 2013, 137 p.

FLORES, F. Q. *et al.* Adequação e uso de cascas de resíduos agroindustriais e florestais para tratamento de efluentes industriais. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 3, 2012, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: CITMA, 2012.

GADD, G. M. The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol. 35, 1988. p. 17 – 40.

GALEMBECK, F. *et al.* Aproveitamento sustentável de biomassas e de recursos naturais na inovação química. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 571-581, 2009.

GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e uma eteramina usando bagaço de cana modificado quimicamente.** (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção e Extração Vegetal e da silvicultura.** v. 27. Rio de Janeiro: IBGE, 2012.

ISRAEL, U.; EDUOK, U. M. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera* L) coir dust. **Scholars Research Library**, abril, 2012. p. 809-819.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes*.** (Dissertação de Mestrado) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2010.

LIMA, V.F; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.33, n.4, p. 199-204, nov. 2011.

MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., PESSOA, J. D. C. **Comportamento térmico da fibra do açaí.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária; Comunicado Técnico, n. 68, 2005.

MELLO N. T. *et al.* **Avaliação da Adsorção de Níquel em Solução Aquosa Utilizando Algas.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 46, 2006, Salvador. **Resumos...** Salvador: ABQ, 2006.

MESQUITA, A. L. **Estudos de Processos de Extração e Caracterização de Fibras Do Fruto do Açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.) da Amazônia para Produção de Ecopainel de Partículas Homogêneas de Média Densidade.** 2013, 166 f. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2013.

MESQUITA, A. L. *et al.* Caracterização anatômica do tecido vascular do fruto de *Euterpe oleracea* Mart. (Arecaceae): Uma contribuição ao aproveitamento das fibras do caroço do açaí. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE BOTÂNICA, 63, 2012, Joinville. **Resumos...** Joinville: 2012. P. 49. Livro de resumos do CBB.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009, 86 f. (Dissertação de Mestrado). USP, São Paulo, 2009.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. (Dissertação de Mestrado) Puc Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MOREIRA, S. A. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

NOVA ENCICLOPÉDIA BARSA. 6<sup>a</sup> ed. Vol. 14. São Paulo: **BarSA Planeta Internacional Ltda.**, 2002, vol. 14, 493 p.

PARÁ. Secretaria de Estado de Agricultura. **Programa Estadual de Qualidade do Açaí**. Belém: SAGRI/PEQA, 2012b. Disponível em: <[http://www.sagri.pa.gov.br/posts/view/371/programa\\_estadual\\_de\\_qualidade\\_do\\_acai\\_peqa](http://www.sagri.pa.gov.br/posts/view/371/programa_estadual_de_qualidade_do_acai_peqa)>. Acessado em 25 de nov. 2014.

PARÁ. Secretaria de Estado de Industria, Comércio e Mineração. Diretoria de Mercado e Atração de Investimentos. **Pará, Terra do Açaí: Oportunidade de Investimentos**. Belém: SEICOM/DMAI, 2012.

PEREIRA, F. V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2008.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação Cinética e de Equilíbrio do Processo de Adsorção dos Íons dos Metais Cádmio, Cobre e Níquel em Turfa**. 2004, 121 f. (Tese de Doutorado) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2004.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de bioadsorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela Macrófita *Egeria Densa***. 2007, 98 f. (Dissertação de Mestrado) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2007.

PINO, G. A. H. **Bioadsorção de metais pesados utilizando pó da casca do coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005, 113 f. (Dissertação de Mestrado) Pontífice Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

PORTAL DO NÍQUEL. Instituto de Materiais Não Ferrosos (ICZ). Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/aplicacoes-gerais.php>>. Acessado em 30 nov. 2014.

QUEIROZ, J.A.L.; MELÉM JR, N.J. Efeito do tamanho do recipiente sobre o desenvolvimento de mudas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.23, n.2, p.460-462, 2001.

REIS, B.O. *et al.* Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4, 2002, Campinas. **Anais...** Campinas: EBEMR, 2002.

ROCHA, A.F. *et al.* **Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública.** (Monografia), Porto - Portugal, 2009.

RODRIGUES, R.B *et al.* Total oxidant scavenging capacity of *Euterpe oleracea* Mart.(açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.54, n.12, p.4162-4167, 2006.

ROGEZ, H. **Açaí:** Preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDUFA, 2000. 313 p.

SANTOS, E.G.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, F.L.H. Desempenho de Biomassas para Tratamento de Efluentes Contaminados com a Água de Extração e Produção de Petróleo em uma Coluna de Leito Fixo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA , 15, Curitiba. **Anais...** Curitiba: COBEQ, 2004.

SANTOS, E.G.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, F.L.H. Estudo da Capacidade de Adsorção de Biomassas para Contaminantes Orgânicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2, 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABPG, 2003, p. 60-66.

SANTOS, G. M. *et al.* Correlação entre atividade antioxidante e compostos bioativos de polpas comerciais de açaí (*Euterpe oleracea* Mart). **Archivos Latinosamericanos de nutricion.** v. 58, n. 2, 2008.

SARI, A.; TUZEN, M. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1004-1011, 2009.

SCHNEIDER, I. A. H. **Biossorção de metais pesados com a biomassa de Macrófitos Aquáticos.** 1995, 141 f. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – RS, 1995.

SEOLATTO, A. A.; **Biossorção de Cromo e Níquel por biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*;** 2005, 82 f. (Dissertação de Mestrado); Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

SILVA, E. A. **Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum sp.*** 2001, 165 f.(Tese de Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2001.

SILVA, J. F.; TARANTO, O. P. Estudo da Modelagem para a Retenção de Metais Pesados Através de Biossorção. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 3, 2000, Recife. **Resumos....** Recife: EBA, 2000, p.35. Livro de resumos do EBA.

SILVA, N. A. da; FERREIRA, D. C.; LIMA, A. F. Adsorção de metais tóxicos pelas fibras do *Coco nucifera L.* **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.9, n.16; p. 2778, 2013.

SILVA, R. F. Responsabilidade socioambiental: uma reflexão das ações adotadas pela agroindústria Bela laçá no município de Castanhal-Pará. **Movendo Ideias**, Castanhal, v. 18, n. 1, p. 117-130, 2011.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SOARES, D. A.; **Estudo da adsorção de níquel e zinco por meio de carvão ativado de osso de boi**. 2012, 87 f. (Dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

SOUZA, F. W.; MOREIRA, S. A. Uso da casca do coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SUJATHA, P.; KALARANI, V.; KUMAR, B. N. Effective Biosorption of Nickel (II) from Aqueous Solutions Using *Trichoderma viride*. **Journal of Chemistry**. v. 2013. 7 p.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2013**. Virginia: USGS, 2013. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2013.pdf>>. Acessado em: 30 nov. 2014.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009, 99 f. (Tese de Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

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

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, Quebec: BV-Sorbex, Inc., 2004, 326 p.

VOLESKY, B.; **Biosorption of heavy metals**. Florida: CRC Press, 1990, 408 p.

WASE, D. A. J.; FOSTER, Christopher. **Biosorbents for metal ions**. London: Taylor & Francis e-Library, 2003, 249 p.

YOSOFF, S. N. M. *et al.* Removal of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Agricultural Wastes: Adsorption and Characterization Studies. **Journal of Environmental Protection**, mar, 2014. p. 289-300.

ZHANG, Y. *et al.* Biosorption of Zinc from Aqueous Solution Using Chemically Tread Rice Husk. **BioMed Research International**, v. 2013. 7 p.

#### FONTES CONSULTADAS

BARREIRA, R. M. **Caracterização Físico-Química do Endocarpo do Açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.) para Aplicação em Síntese de Poliuretana**. 2009, 34 f. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2009.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006, 147 f. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRITO, P. R. de O. **Perfis de polietileno reciclado carregado com fibra de açaí**. 2012, 45 f. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2012.

CARNEIRO, J. S. *et al.* Estudo de viabilidade do aproveitamento energético da queima de caroços de açaí produzidos no município de Castanhal-PA. **Amazônia em Foco**, Castanhal, v. 2, n.2, p. 47-63, jan./jun., 2013.

COSTA, E. P. et al. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**. São Luiz, v. 16, n. 2. 2009.

FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL. Desenvolvimento Regional Sustentável – Série de cadernos de propostas para a atuação em cadeias produtivas. **Fruticultura: Açaí**. Vol. 2. Brasília, 2010.

MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL. **Perfil da Mineração do Níquel**. Brasília: Relatório Técnico, n. 24, 2009.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**. vol.27, n.2, p. 251-260, 2004.

MOSQUETTA, R. et al. Uso de amêndoas de baru (*Dypterix alata*) para remoção de Ni(II) em etanol combustível. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 6, p. 923-927, 2011.

RIBEIRO, G. V. **Morfoanatomia do fruto de açaí em função do teor de água utilizando microscopia óptica e microtomografia de raios-x**. 2010, 70 f. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2010.

SOUZA, J. R. da T. **Orientações e normas para elaboração de trabalhos acadêmicos**. Belém: EdUFPA, 2013.

TEIXEIRA, L.B. de OLIVEIRA, R.F.; FURLAN Jr.; J.; GERMANO, V.L.C. **Processo de compostagem a partir de lixo orgânico urbano e caroço de açaí**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental Circular Técnica 105, 2004. 4p.

TOREM, M.L., CASQUIERA, R. Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados. Série Tecnologia Ambiental n. 28 **CETEM**. Rio de Janeiro, 2003.

VALCLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. 2010, 71 f. (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.