

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
NÍVEL DOUTORADO

ANGELA LAUFER RECH

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ  
(*Euterpe oleracea* Mart.) COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO**

Marechal Cândido Rondon

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
NÍVEL DOUTORADO

ANGELA LAUFER RECH

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ  
(*Euterpe oleracea* Mart.) COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Campus de Marechal Cândido Rondon, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior

Marechal Cândido Rondon

2014

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)**

R296b	Rech, Angela Laufer Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (Euterpe Oleracea Mart.) como adsorvente alternativo / Angela Laufer Rech. - Marechal Cândido Rondon, 2014. 128 p.  Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.  Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2014.  1. Caroço de açaí - Biossorvente - Remoção dos íons metálicos. 2. Biossorção. 3. Adsorção. 4. Sustentabilidade. 5. Águas contaminadas - Remediação I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.  CDD 22.ed. 660.28423 CIP-NBR 12899
-------	--

Ficha catalográfica elaborada por Marcia Elisa Sbaraini-Leitzke CRB-9/539



**unioeste**

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46

Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>

Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000

Marechal Cândido Rondon - PR.



**PARANÁ**

GOVERNO DO ESTADO

Ata da reunião da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Tecnóloga Ambiental **ANGELA LAUFER RECH**. Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2014, às 14h, sob a presidência da Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior, em sessão pública, reuniu-se a Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Tecnóloga Ambiental Angela Laufer Rech, discente do Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Agronomia – Nível Mestrado e Doutorado, com área de concentração em "**PRODUÇÃO VEGETAL**", visando à obtenção do título de "**DOCTORA EM AGRONOMIA**", constituída pelos membros: Prof. Dr. Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM), Prof. Dr. José Renato Stangarlin (Unioeste), Prof. Dr. Paulo Sérgio Rabello de Oliveira (Unioeste), Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Unioeste) e Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).

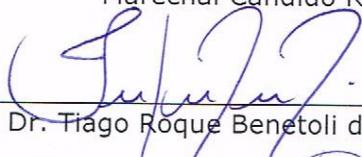
Iniciados os trabalhos, a candidata apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua tese, intitulada: "**Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como adsorvente alternativo**".

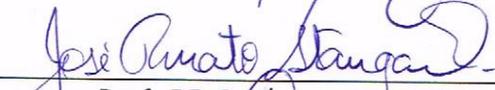
Terminada a defesa, procedeu-se ao julgamento dessa prova, cujo resultado foi o seguinte, observada a ordem de arguição:

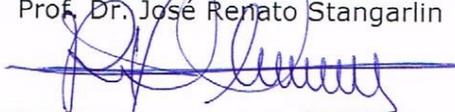
Prof. Dr. Tiago Roque Benetoli da Silva.....	Aprovado
Prof. Dr. José Renato Stangarlin.....	Aprovado
Prof. Dr. Paulo Sérgio Rabello de Oliveira .....	Aprovado
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....	Aprovado
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....	Aprovado

Apurados os resultados, verificou-se que a candidata foi habilitada, fazendo jus, portanto, ao título de "**DOCTORA EM AGRONOMIA**", área de concentração em "**PRODUÇÃO VEGETAL**". Do que, para constar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos senhores membros da Comissão Julgadora.

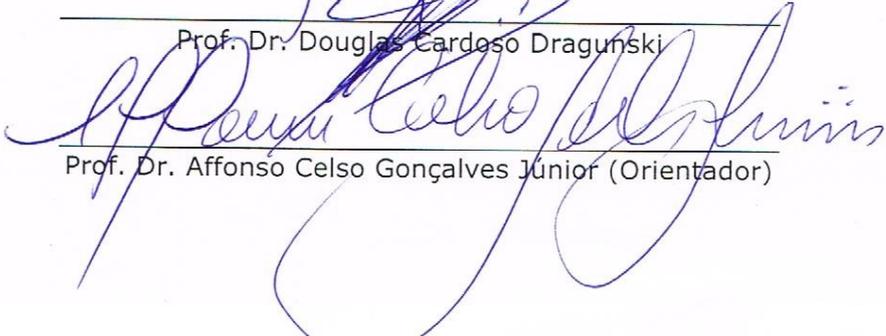
Marechal Cândido Rondon, 24 de fevereiro de 2014.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Tiago Roque Benetoli da Silva

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Renato Stangarlin

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Sérgio Rabello de Oliveira

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

À todas as pessoas que amo, a todos que me incentivaram e me apoiaram na realização deste trabalho, em especial ao meu marido, a minha mãe e a memória de meu pai.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus e a Nossa Sra. Aparecida que me fortalecem e me conduzem a cada dia, para conseguir superar as dificuldades com perseverança e determinação, e que com sua graça e benção me capacitaram para esta etapa de minha formação acadêmica.

Em especial, ao meu marido, pelo apoio incondicional, incentivo constante e amor dedicado durante esta etapa de minha formação acadêmica.

À minha mãe, minha avó, familiares, amigos e colegas, por toda compreensão, apoio e incentivo, por estarem ao meu lado acreditando em minhas capacidades.

Ao prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr., orientador desta tese, por ter me acompanhado ao longo deste trabalho, agradeço pela orientação e oportunidade, pela atenção, dedicação e paciência.

Aos colegas de trabalho Juliana Casarin, Daniel Schwantes, Herbert Nacke, Gustavo Ferreira Coelho, Matheus Lang, André Felipe Claus, Anderson Miola, Gilmar Divino Gomes e Emerson Silveira Gasparotto pela fundamental ajuda, por todas as discussões, sugestões e esclarecimentos, os quais contribuíram para a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em especial, ao Programa de Pós Graduação em Agronomia e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de doutorado.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira, em especial, aos coordenadores de curso e aos colegas de trabalho do Núcleo de Ciências Ambientais, por toda a compreensão, apoio e incentivo.

*Mas é claro que o sol vai voltar amanhã  
Mais uma vez, eu sei  
Escuridão já vi pior, de noitecer gente sã  
Espera que o sol já vem  
Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena  
Acreditar no sonho que se tem  
Ou que seus planos nunca vão dar certo  
Ou que você nunca vai ser alguém  
Se você quiser alguém em quem confiar  
Confie em si mesmo  
Quem acredita sempre alcança!*

(RENATO RUSSO, 2003)

RECH, A. L. **Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como adsorvente alternativo.** Marechal Cândido Rondon, 2014. 128p. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

## RESUMO

A biossorção configura como alternativa promissora para a remediação de águas contaminadas. Assim, este trabalho teve como objetivo investigar a potencialidade do uso de caroço de açaí (*Euterpe oleracea* M.) como adsorvente alternativo na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de soluções aquosas monoelementares fortificadas. Após a caracterização do biossorvente por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia na região do infravermelho, foram realizados testes de adsorção objetivando determinar as condições ideais de pH, massa de adsorvente e tempo de contato para o processo de adsorção. A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Ainda, foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado. Além disso, foram avaliados a capacidade de eluição dos adsorventes e a influência da temperatura no processo de adsorção. A partir dos resultados obtidos, foram construídas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich. A caracterização estrutural do biossorvente permitiu identificar grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose, e a caracterização morfológica indicou uma estrutura lamelar, assim, por apresentar tais características, o biossorvente apresenta condições favoráveis para a adsorção dos íons metálicos estudados. Os estudos em função da massa do biossorvente caroço de açaí e do pH das soluções aquosas indicaram, o pH ideal de 6,0 e 5,0 para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e de 4,0 para  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , bem como, a utilização de 8, 20 e 12 g L<sup>-1</sup> (massa do biossorvente por volume de solução) para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente, e a utilização de 8 g L<sup>-1</sup> para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . O tempo de equilíbrio dinâmico ideal para o processo de biossorção foi de 60 min. Com a aplicação dos modelos cinéticos sugere-se que para todos os íons metálicos estudados, o principal passo limitante para a biossorção pode ser a quimiossorção. Quanto às isotermas de adsorção, o modelo que representou o melhor ajuste para a biossorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi o de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas. Já, em termos do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, o qual assume que a adsorção ocorre em sistema de multicamadas. Os valores de eluição foram baixos, indicando uma forte interação dos metais com a superfície do adsorvente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  o processo de biossorção é espontâneo e endotérmico. Para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , o processo não é espontâneo e apresenta natureza exotérmica. De maneira geral, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização de caroço de açaí como biossorvente é uma alternativa para remediação de águas contaminadas, uma vez que este material é natural, de baixo custo e de alta disponibilidade.

**Palavras-chave:** *Euterpe oleracea* Mart., águas contaminadas, remediação, biossorção, sustentabilidade.

RECH, A. L. **Biosorption of metallic ions using endocarp of açai berry (*Euterpe oleracea* Mart.) as alternative biosorbent.** Marechal Cândido Rondon, 2014. 128p. Doctoral thesis (Doctorate in Agronomy) – State University of West Paraná.

## ABSTRACT

The biosorption configures as alternative for the remediation of contaminated waters. Thus, this study aimed to investigate the potential of the use of endocarp of açai berry (*Euterpe oleracea* M.) as alternative adsorbent for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  of aqueous contaminated solutions. After the biosorbent characterization by scanning electron microscopy and infrared spectroscopy were performed adsorption tests aiming to determine the ideal conditions of pH, adsorbent mass and contact time for the adsorption process. The kinetics of adsorption was evaluated by the models of pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion. Also were performed comparative studies with active coal. Besides, were evaluated the desorption capacity of adsorbents and the influence of temperature in the adsorption process. By the obtained results were built adsorption isotherms, which were linearized by mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. The structural characterization of the biosorbent allowed identifying functional groups such as lignin and celluloses, and the morphological characterization shown a lamellar structure. By the presence of all the above characteristics the biosorbent present favorable conditions for metallic ions adsorption. The studies relating adsorbent mass of endocarp of açai berry and pH of contaminated solution indicate an ideal pH of 6.0 and 5.0 for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and 4.0 for  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , as well the use of 8, 20 and 12 g L<sup>-1</sup> (adsorbent mass by solution volume). The time for dynamic equilibrium for biosorption process was 60 min. The kinetic models suggest for all metallic ions evaluated, the limiting pass for biosorption may be chemisorption. According to adsorption isotherms, the model which represented the best fitting for biosorption of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  was Langmuir, indicating a monolayer adsorption. However, for  $\text{Pb}^{2+}$  the model with best fitting was Freundlich, which assumes a multilayer adsorption. The values for desorption were low, indicating a strong interaction of the metals with adsorbent surface. The thermodynamic parameters indicate that for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  the biosorption process is spontaneous and endothermic. For  $\text{Cr}^{3+}$ , the process is not spontaneous and from exothermic nature. In general, by the obtained results, it can be concluded that the use of endocarp from açai berry as biosorbent is an alternative for remediation of contaminated waters, once this material is natural and with low cost and high availability.

**Key-words:** *Euterpe oleracea* Mart., contaminated waters, remediation, biosorption, sustainability.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE EQUAÇÕES .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>18</b>
<b>CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 A Cultura do açaí.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Recursos hídricos.....</b>	<b>23</b>
<b>2.3 Contaminação dos recursos hídricos com metais .....</b>	<b>25</b>
2.3.1 Cádmio (Cd) .....	25
2.3.2 Chumbo (Pb) .....	27
2.3.3 Cromo (Cr) .....	28
2.3.4 Cobre (Cu).....	29
2.3.5 Zinco (Zn).....	30
<b>2.4 Estratégias de remediação de corpos hídricos .....</b>	<b>31</b>
2.4.1 Precipitação química.....	32
2.4.2 Oxidação ou redução .....	32
2.4.3 Tratamento eletroquímico .....	32
2.4.4 Separação por membranas .....	33
2.4.5 Biorremediação.....	33
2.4.6 Fitorremediação .....	33
2.4.7 Extração em fase sólida .....	33
2.4.7.1 Trocadores iônicos.....	34
2.4.7.2 Adsorção .....	34
<b>2.5 Processo de adsorção .....</b>	<b>35</b>
<b>2.6 Fatores que afetam o processo de adsorção .....</b>	<b>36</b>
2.6.1 Natureza do adsorvente .....	36
2.6.2 Natureza do adsorvato .....	37

2.6.3 pH da solução .....	37
2.6.4 Quantidade do adsorvente .....	37
2.6.5 Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.....	38
2.6.6 Quantidade do adsorvato .....	38
2.6.7 Temperatura.....	38
<b>2.7 Adsorventes .....</b>	<b>39</b>
2.7.1 Adsorventes convencionais .....	40
2.7.2 Adsorventes alternativos.....	40
<b>2.8 Cinética de adsorção.....</b>	<b>41</b>
2.8.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	42
2.8.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem .....	42
2.8.3 Modelo cinético de Elovich.....	43
2.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	43
<b>2.9 Isotermas de adsorção .....</b>	<b>44</b>
2.9.1 Modelo matemático de Langmuir .....	45
2.9.2 Modelo matemático de Freundlich.....	46
2.9.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	47
<b>2.10 Eluição .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO II – ARTIGO I - CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd(II), Pb(II) E Cr(III) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BIOSSORVENTE</b>	
<b>RESUMO.....</b>	<b>61</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>62</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>64</b>
<b>2.1 Obtenção, preparação e caracterização do bioissorvente .....</b>	<b>64</b>
<b>2.2 Preparação das soluções aquosas fortificadas e condições experimentais .....</b>	<b>65</b>
<b>2.3 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsorvativo .....</b>	<b>66</b>
<b>2.4 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção.....</b>	<b>66</b>
<b>2.5 Isotermas de adsorção .....</b>	<b>67</b>
<b>2.6 Eluição .....</b>	<b>68</b>

2.7 Estudo comparativo entre o bioissorvente proposto e um adsorvente comercial ....	68
2.8 Estudo do efeito da temperatura no processo adsortivo .....	68
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
3.1 Caracterização do bioissorvente.....	69
3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsortivo .....	73
3.3 Influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato por meio da cinética de adsorção.....	75
3.4 Isotermas de Adsorção .....	78
3.5 Caracterização estrutural do bioissorvente após o processo de adsorção.....	84
3.6 Eluição .....	85
3.7 Termodinâmica de adsorção.....	86
<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>89</b>
<b>CAPÍTULO III – ARTIGO II – ESTUDOS DE CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu(II) E Zn(II) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ</b>	
<b>RESUMO.....</b>	<b>95</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>96</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>97</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>98</b>
2.1 Obtenção, preparação e caracterização do bioissorvente .....	98
2.2 Preparação das soluções aquosas fortificadas e condições experimentais .....	99
2.3 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsortivo .....	100
2.4 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção.....	101
2.5 Isotermas de adsorção .....	101
2.6 Eluição .....	102
2.7 Estudo comparativo entre o bioissorvente proposto e um adsorvente comercial.....	102
2.8 Estudo do efeito da temperatura no processo adsortivo .....	103
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>103</b>
3.1 Caracterização do bioissorvente.....	103

<b>3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsorptivo .....</b>	<b>107</b>
<b>3.3 Influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato por meio da cinética de adsorção.....</b>	<b>108</b>
<b>3.4 Isotermas de Adsorção .....</b>	<b>111</b>
<b>3.5 Caracterização estrutural do biossorvente após o processo de adsorção.....</b>	<b>116</b>
<b>3.6 Eluição .....</b>	<b>117</b>
<b>3.7 Termodinâmica de adsorção.....</b>	<b>118</b>
<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>121</b>
<b>CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>127</b>

## LISTA DE EQUAÇÕES

### **CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Equação 1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	42
Equação 2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem .....	42
Equação 3. Modelo cinético de Elovich .....	43
Equação 4. Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	43
Equação 5. Modelo matemático de Langmuir .....	46
Equação 6. Favorabilidade da isoterma ( $R_L$ ) .....	46
Equação 7. Modelo matemático de Freundlich .....	47
Equação 8. Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	47
Equação 9. Potencial de Polanyi .....	47
Equação 10. Energia de adsorção .....	47
Equação 11. Processo de eluição .....	48

### **CAPÍTULO II – ARTIGO I - CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd(II), Pb(II) E Cr(III) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BIODSORVENTE**

Equação 1. Porcentagem de remoção do íon metálico .....	66
Equação 2. Quantidade adsorvida no equilíbrio .....	67
Equação 3. Porcentagem dessorvida .....	68
Equação 4. Energia livre de Gibbs .....	69
Equação 5. Entropia .....	69

### **CAPÍTULO III – ARTIGO II – ESTUDOS DE CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE BIODSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu(II) E Zn(II) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ**

Equação 1. Porcentagem de remoção do íon metálico .....	100
Equação 2. Quantidade adsorvida no equilíbrio .....	101
Equação 3. Porcentagem dessorvida .....	102
Equação 4. Energia livre de Gibbs .....	103
Equação 5. Entropia .....	103

## LISTA DE FIGURAS

### CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1: Palmeira de <i>Euterpe oleracea</i> Mart. ....	21
Figura 2. Diagrama de equilíbrio químico para cádmio.....	27
Figura 3. Diagrama de equilíbrio químico para chumbo.....	28
Figura 4. Diagrama de equilíbrio químico para cromo .....	29
Figura 5. Diagrama de equilíbrio químico para cobre.....	30
Figura 6. Diagrama de equilíbrio químico para zinco.....	31
Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção.....	44

### CAPÍTULO II – ARTIGO I - CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd(II), Pb(II) E Cr(III) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BIOSSORVENTE

Figura 1. Espectros na região do infravermelho para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	71
Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) em ampliação de 150 (a), 1200 (b) e 12000 (c) vezes.....	72
Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	72
Figura 4. Efeito da massa adsorvente e do pH da solução na % de remoção de Cd <sup>2+</sup> (a), Pb <sup>2+</sup> (b) e Cr <sup>3+</sup> (c) para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	74
Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons absorvida (mg g <sup>-1</sup> ) de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) Cr <sup>3+</sup> (c) para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	75
Figura 6. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich(c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> para o bioissorvente caroço de açaí.....	76
Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> sobre o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) (a) e carvão ativado (b).....	81
Figura 8. Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente caroço de açaí (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f) na adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> .....	82
Figura 9. Espectros na região do infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cr <sup>3+</sup> pelo bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	85

### CAPÍTULO III – ARTIGO II – ESTUDOS DE CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu(II) E Zn(II) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ

Figura 1. Espectros na região do infravermelho para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	105
Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) em ampliação de 150 (a), 1200 (b) e 12000 (c) vezes.....	106
Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	107
Figura 4. Efeito da massa adsorvente e do pH da solução na % de remoção de Cu <sup>2+</sup> (a) e Zn <sup>2+</sup> (b) para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	108
Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g <sup>-1</sup> ) de Cu <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) .....	108
Figura 6. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cu <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	109
Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> sobre o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) (a) e carvão ativado (b).....	113
Figura 8. Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente caroço de açaí (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f) na adsorção de Cu <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> .....	114
Figura 9. Espectros na região do infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons Cu <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> pelo bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) .....	117

## LISTA DE TABELAS

### CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1 – Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características ..... 45

### CAPÍTULO II – ARTIGO I - CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd(II), Pb(II) E Cr(III) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BISSORVENTE

Tabela 1. Determinação das concentrações iniciais de metais no bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) ..... 70

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula ..... 77

Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelo bioissorvente caroço de açaí (BCA) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C<sub>0</sub>).... 79

Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) na adsorção dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> ..... 83

Tabela 5. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> pelo bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e pelo carvão ativado. .... 85

Tabela 6. Valores de  $Q_{eq}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> sobre o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) ..... 87

### CAPÍTULO III – ARTIGO II – ESTUDOS DE CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE BISSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu(II) E Zn(II) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ

Tabela 1. Determinação das concentrações iniciais de metais no bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) ..... 104

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> sobre o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula ..... 110

Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> pelo bioissorvente caroço de açaí (BCA) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes (C<sub>0</sub>) ..... 111

Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) e para o carvão ativado na adsorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	115
Tabela 5. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ pelo bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) e pelo carvão ativado .....	117
Tabela 6. Valores de $Q_{eq}$ obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ sobre o bioissorvente caroço de açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) .....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$A$	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
$B$	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação pelo modelo de Elovich
$b$	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo Langmuir
$B_d$	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
$C_{eq}$	concentração no equilíbrio da solução
$C_{eq(ads.)}$	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
$C_{eq(des.)}$	concentração de íons desorvidos pelo adsorvente
$C_i$	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
$C_0$	concentração inicial do íon em solução
D-R	Dubinin-Radushkevich
$E$	energia média de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
$K_d$	coeficiente de distribuição termodinâmico
$K_f$	capacidade de adsorção pelo modelo de Freundlich
$K_{id}$	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
$pH_{PCZ}$	ponto de carga zero
$Q_d$	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
$Q_{eq}$	quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq(exp.)}$	valor experimental da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq(calc.)}$	valor calculado da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_m$	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir
$Q_t$	quantidade adsorvida no tempo $t$
$R$	constante universal dos gases
$R^2$	coeficiente de determinação
$\Delta G$	variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	variação da entalpia
$\Delta S$	variação da entropia
$\varepsilon$	potencial de Polanyi

## CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 1 INTRODUÇÃO

A palmeira (*Euterpe oleracea* Mart.), conhecida como açazeiro, é típica da região Amazônica, apresentando grande importância econômica, social e cultural para região Norte do Brasil, uma vez que, o estado do Pará se destaca como o maior produtor e consumidor. O potencial mercadológico dos produtos do açazeiro é representado, principalmente, pelo palmito e pelo suco extraído do fruto (MARTINS et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2010).

A polpa do fruto do açai configura como produto funcional com potencial de consumo em todo mundo, porém no processamento agroindustrial do fruto são gerados resíduos orgânicos, cerca de 80% do total do açai processado transforma-se em resíduo. Em Belém, capital do estado do Pará, por exemplo, o comércio da polpa de açai produz cerca de 300 toneladas de resíduos orgânicos por dia. A maior parte destes resíduos é composta por caroços de açai, que são dispostos de maneira inadequada nas ruas, cursos d'água ou em aterros sanitários, sendo que, apenas pequena parte é utilizada como fertilizante orgânico ou no artesanato local (CASTRO et al., 2010; FARINAS et al., 2009).

Neste contexto, a utilização de caroços de açai como biossorvente para remoção de íons metálicos de soluções aquosas configura como alternativa promissora, no intuito de agregar valor a este resíduo e diminuir o impacto ambiental causado pela disposição final inadequada. Além disso, deve-se considerar o fato de que, a contaminação aquática por íons metálicos, decorrente de diversas atividades industriais e agrícolas, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas da água, as quais interferem em sua qualidade, configurando como grave problema ambiental e de saúde pública, o qual tem recebido atenção considerável de ambientalistas, no sentido de desenvolver métodos alternativos para remediação de águas contaminadas (AGUIAR e NOVAES, 2002; HUANG e LIU, 2013; KUMAR et al, 2012).

O processo de biossorção configura como tecnologia limpa, eficiente e de baixo custo para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas (RATHINAM et al, 2010). De acordo com Gautam et al., (2014), como este processo utiliza materiais de baixo custo pode ser considerado alternativa viável e promissora.

Alomá et al. (2012) destacam que, torna-se crucial o desenvolvimento de adsorventes alternativos, viáveis e de baixo custo para a remoção de íons metálicos a partir de soluções

aquosas. Atualmente, vários estudos utilizando resíduos agroindustriais como bio sorventes apontam resultados positivos (KELLY-VARGAS et al., 2012; LIU et al., 2012; MANZOOR et al., 2013; MENEGHEL et al., 2013a; MENEGUEL et al., 2013b; KHORAMZADEH et al., 2013; RUBIO et al., 2013a; RUBIO et al., 2013b; ULLAH et al., 2013).

Desta forma, fica evidente, e justifica-se, a necessidade de estudos científicos visando confirmar a potencialidade do uso do resíduo agroindustrial caroços de açaí, como bio sorvente para a remoção de metais de águas contaminadas.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi investigar a potencialidade do uso de caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como adsorvente alternativo na remoção dos íons metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  de soluções aquosas fortificadas, visando simular a contaminação de corpos hídricos por tais metais.

O estudo contemplou também a caracterização do material adsorvente por meio da morfologia superficial, da determinação dos grupos funcionais e do ponto de carga zero, bem como, a avaliação dos fatores cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção de íons metálicos, eluição e o comparativo com um adsorvente comercial.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A Cultura do açaí

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palmeira tropical, perene, nativa do Brasil que ocorre na região Norte e Nordeste. Pertencente à família Arecaceae e ao gênero *Euterpe*, a principal característica dessa espécie é a emissão de perfilhos, o que possibilita a sua exploração permanente, desde que racionalmente manejada (BENTES-GAMA et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2002).

As palmeiras de açaizeiro chegam a alcançar mais de 25 metros, com troncos de nove a 16 centímetros de diâmetro. O crescimento característico dessa palmeira em touceiras constitui número significativo de estipes (Figura 1), que podem chegar até 25 em cada touceira, sendo que cada estipe produz anualmente de quatro a oito cachos de frutos. Cada cacho pesa quatro quilos de fruto, e uma touceira produz cerca de 120 kg de fruto por safra (ROGÉZ, 2000; SHANLEY e MEDINA, 2005).



Figura 1: Palmeira de *Euterpe oleracea* Mart.  
Fonte: Shanley e Medina, (2005)

O fruto do açazeiro, principal produto desta palmeira, é arredondado, apresentando de um a dois centímetros de diâmetro e um peso médio de 0,8 a 2,3 gramas. Seu epicarpo é de cor violáceo-púrpura, quase negro e muito fino. O mesocarpo polposo e ligeiramente oleoso, também é bastante fino, tem apenas um a dois milímetros de espessura. O epicarpo e o mesocarpo constituem a parte comestível do fruto. O endocarpo, conhecido como caroço de açáí, volumoso e duro, constitui cerca de 80% do volume total do fruto, sendo coberto por camadas fibrosas. Ainda, o endocarpo na maturidade é rico em celulose, hemicelulose e lignina (OLIVEIRA et al., 2002; PACHECO-PALENCIA et al., 2009; ROGÉZ, 2000). Há frutificação durante todo o ano, mas a maior abundância ocorre na estação seca, entre julho e dezembro (SHANLEY e MEDINA, 2005).

A produção de açáí é proveniente, em sua maioria, do extrativismo, demonstrando que a atividade ainda está dependente de *E. oleracea* nativa (FARIAS NETO et al., 2012), mas existe tendência de implementação de cultivos comerciais, devido aos investimentos em pesquisa para novas cultivares, precoces e adaptadas à terra firme, com alta produtividade (ALBIERO et al., 2012).

O açazeiro desenvolve-se bem em vários tipos de solos, sendo encontrado nas terras firmes e áreas inundáveis, porém não suporta locais permanentemente alagados. Tem-se conhecimento de que, no estado do Pará, a maioria dos plantios comerciais são realizados em solos de terra firme, onde predominam os Latossolos Amarelos de baixa fertilidade natural (VIÉGAS et al., 2004). Logo, com a expansão do mercado nacional e internacional de açáí, além do manejo de áreas de várzeas, o plantio está expandindo-se em áreas de terra firmes. Nesse sentido, a mesorregião do nordeste paraense, tem despertado a atenção dos produtores no plantio de açazeiros, muitos deles, procurando inovar técnicas de cultivo visando a desenvolver sistemas de cultivos apropriados, aumentar a produtividade e a produção, tanto na safra como na entressafra (FARIAS NETO et al., 2011).

De acordo com o IBGE (2011), a produção nacional de açáí correspondeu a 215.381 toneladas em 2011, o equivalente ao aumento de 73,1% em relação ao ano anterior. Dentre os estados que contribuíram para este total configuram os da região Norte: Rondônia, Acre, Amazonas, Pará, Amapá e Tocantins e da região Nordeste: Maranhão e Bahia. Ainda, o estado do Pará respondeu por 50,7% da produção nacional. Em termos de valor de produção, os coquilhos de açáí atingiram valor de R\$ 304,6 milhões em 2011.

Segundo Pessoa et al. (2010), a crescente comercialização do açáí é justificada por alguns fatores, dentre eles, a conveniência regional pelo consumo do fruto e pelo fato do

mesmo constituir alimento natural e funcional. Assim, o Brasil se posiciona como o maior produtor, consumidor e exportador desse produto.

O consumo de açaí na região norte do Brasil se faz, em geral, combinado com outros alimentos regionais ou, ainda, na forma de sorvetes, cremes, mingaus, geléias e licores. No sudeste, o açaí é consumido de forma distinta da praticada na região norte, pois o objetivo dos consumidores é a ingestão de um alimento energético e nutricionalmente completo. Para essa finalidade são adicionados ao açaí cereais, frutas e carboidratos de assimilação rápida para compensar sua deficiência em açúcares simples (NASCIMENTO et al., 2008).

A exportação de açaí para outros países aumentou ao longo dos anos, principalmente devido à comercialização da polpa desse fruto (RUFINO et al., 2011). Esta polpa têm recebido atenção devido a sua composição fenólica, apresentando elevada capacidade antioxidante e potenciais efeitos anti-inflamatórios (XIE et al., 2011; KANG et al., 2012; MULABAGAL e CALDERÓN, 2012; MOURA et al., 2012), além de ser considerada como alimento de alta qualidade nutricional, devido sua composição que apresenta lipídios, proteínas, sais minerais e fibras dietéticas insolúveis (GORDON et al., 2012; MACHADO et al., 2012, INÁCIO et al., 2013).

O processo de obtenção da polpa de açaí e o grau de beneficiamento são realizados de forma artesanal e com baixo índice tecnológico. A cadeia produtiva, que contempla a agroindústria do açaí é representada por três etapas interligadas, sendo que a primeira corresponde ao plantio do açazeiro, a segunda ao beneficiamento do açaí e a terceira a distribuição do produto (KOIZIMI, 2011). Especificamente, na etapa de beneficiamento do açaí ocorre o processo de despulpamento do fruto, o qual consiste na separação semi industrial ou industrial da parte comestível do fruto (epicarpo e mesocarpo) do caroço, o qual dará origem ao produto polpa de açaí e ao resíduo caroço de açaí (PINTO et al., 2010).

## **2.2 Recursos hídricos**

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície terrestre e é o constituinte inorgânico mais abundante da matéria viva, integrando aproximadamente dois terços do corpo humano (LIBÂNIO et al, 1997). Do total da água disponível no planeta, 97,5% estão presentes nos mares e oceanos e, desta forma, inacessível ao consumo humano. Apenas 2,493% é doce, mas se encontram em aquíferos de difícil acesso ou nas geleiras e somente 0,007% do total se encontram em rios, lagos e na atmosfera de forma acessível ao consumo humano. Dentro desta perspectiva é possível ainda distribuir os percentuais desta forma:

oceanos 97,5%; geleiras 1,979%; águas subterrâneas 0,514%; rios e lagos 0,006% e atmosfera 0,001% (ADIMA, 2008).

No Brasil, o potencial hídrico superficial representa 12% da água doce existente no planeta e 58% da América do Sul. Mas, apesar da grande disponibilidade de água no país, o processo de crescimento desordenado das cidades tem acarretado em perdas na quantidade e principalmente na qualidade da água (POVINELLI e CHARLES, 2007).

A grande oferta fez da água a substância ideal para ser empregada como solvente universal na limpeza e transporte de praticamente todos os resíduos gerados pelo homem. Ao redor de todo o mundo, as cidades foram se estabelecendo e crescendo próximas a grandes cursos d'água. Após seu uso nas mais diversas atividades, a água ainda é geralmente descartada para o corpo receptor mais próximo, muitas vezes sem que passe por qualquer tipo de tratamento. Não obstante, é possível afirmar que o baixo custo associado ao uso de enormes quantidades de água tem sido um dos pilares do desenvolvimento da sociedade (GRASSI, 2001).

Segundo Drew (1998), a água doce é o mais importante recurso da humanidade. Ela é essencial à agricultura, para o povoamento de vastas regiões e para o desenvolvimento de indústrias. Além disso, transporta diversos compostos nutritivos no solo, movimenta turbinas para produção de energia elétrica, refrigera máquinas e motores e ajuda a controlar a temperatura de nossa atmosfera, fatos estes, que demonstram a importância da preservação desse recurso natural (BONACELLA e MAGOSSO, 1990).

Este recurso natural possui duas propriedades que estão intimamente ligadas - a quantidade e qualidade. A qualidade da água é geralmente definida por suas características físicas, químicas, biológicas e estéticas (odor e aparência) característicos. Com isso, ambiente saudável é aquele em que a qualidade da água suporta uma rica e variada comunidade de organismos e não afeta de maneira negativa a saúde pública (RAMACHANDRA et al., 2002). No entanto, devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, em todo o mundo cerca de 1,1 bilhões de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água (PEREIRA e FREIRE, 2005).

## 2.3 Contaminação dos recursos hídricos com metais

Os recursos hídricos são utilizados em todo o mundo para diversos usos, entre os quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aquicultura e a harmonia paisagística. A água representa o principal constituinte de todos os seres vivos. No entanto, nas últimas décadas, este recurso vem sendo ameaçado por ações antropicas, o que resulta em prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente (MORAES e JORDÃO, 2002).

A contaminação dos recursos hídricos por metais é um dos principais problemas do mundo moderno (VENAY et al., 2007). Os metais pesados estão entre os elementos tóxicos presentes nos efluentes de origem agrícola e industrial e representam fonte de poluição ambiental que preocupa pesquisadores, órgãos ambientais e órgãos relacionados à saúde pública. Isto ocorre porque tais metais não são biodegradáveis e, de natureza cumulativa nos diferentes compartimentos ambientais (LIMA, 2010).

De acordo com Duffus (2002), o termo metal pesado, do inglês “Heavy metal”, é muitas vezes utilizado com conotações de poluição e toxicidade. "heavy" no uso convencional implica alta densidade e "metal" no uso convencional refere-se ao elemento puro ou uma liga de elementos metálicos. A expressão metal pesado se aplica a elementos que possuem massa específica maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou que tenham número atômico maior do que 20 (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Alguns metais são utilizados no metabolismo biológico e desta forma podem ser considerados essenciais como é o caso de cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni) e cromo (Cr), sendo que em concentrações mais elevadas podem tornar-se tóxicos. Já o Pb e Cd são considerados tóxicos mesmo em níveis baixos (GONÇALVES et al., 2009). O Cr pode ser considerado essencial, pois é utilizado no metabolismo biológico ( $\text{Cr}^{3+}$ ), porém é cancerígeno na sua forma hexavalente (TÜZEN, 2003).

### 2.3.1 Cádmi (Cd)

O cádmio (Cd) à temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se apresenta no estado sólido, possui número atômico 48 e massa atômica 112,411 g. Este elemento pertence ao grupo dos metais de coloração cinza prateada metálica e está disponível em diversas formas incluindo folha, grânulo, pellet, pó, bastão, fio, dentre outras. É um metal macio, altamente tóxico, que pode

ser facilmente cortado com faca, sendo em sua maior parte produzido como subproduto da extração de Zn, Cu e Pb (BRADY e HUMISTON, 1986).

Um dos principais problemas associados ao Cd é o seu destino final, pois o mesmo pode atingir o solo ou o ar através da queima de resíduos urbanos ou da queima de combustíveis fósseis, poluindo assim o meio ambiente e ocasionando danos ao ecossistema (PINO, 2005).

Os problemas ocasionados pelo Cd não se limitam a área ambiental, provocando danos irreparáveis à saúde podendo inclusive ocasionar a morte. A intoxicação por este metal pesado pode causar problemas específicos dependendo do tipo de contaminação ocorrida: quando a intoxicação ocorre por meio das vias aéreas, pela inalação da poeira de Cd, podem ocorrer problemas no trato respiratório e nos rins, podendo levar a morte; no caso de intoxicação via oral, quando ocorre a ingestão de quantidade significativa de Cd, pode advir envenenamento imediato e danos ao fígado e aos rins; já na intoxicação por contato podem ocorrer alterações genéticas (BRADY e HUMISTON, 1986).

Para se retirar o Cd do meio ambiente, a fim de se evitar a intoxicação por este metal, muitas técnicas de remediação têm sido utilizadas. Para se garantir maior eficiência na retirada do Cd, algumas características deste metal devem ser levadas em consideração, como a mobilidade do mesmo no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas principalmente pelo pH que possibilita maior mobilidade do Cd (quando se encontra entre 4,5 e 5,5) e a formação de complexos insolúveis por parte dos metais (BRADY e HUMISTON, 1986; MULLIGAN et al., 2001).

A solubilidade do Cd, na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 2. Nota-se que, em faixas de pH superiores a 9,0 ocorre a predominância de hidróxidos de Cd e, em condições de pH abaixo deste valor ocorre a predominância do cátion  $\text{Cd}^{2+}$ .

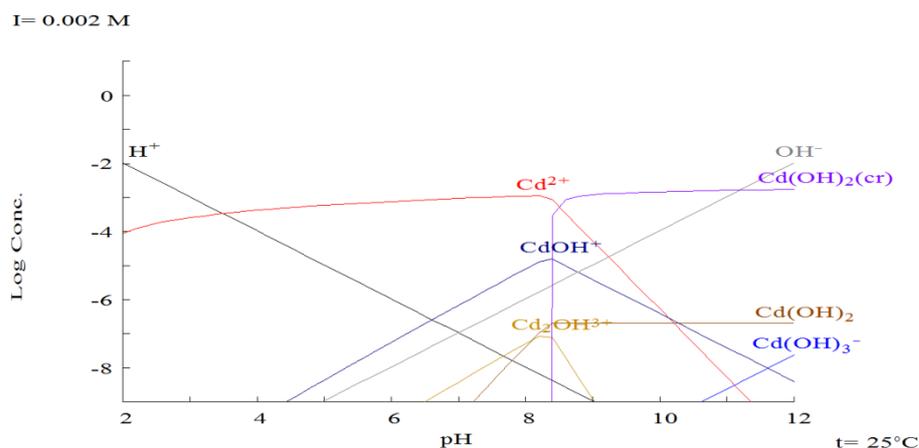


Figura 2. Diagrama de equilíbrio químico para cádmio  
 Fonte: Puigdomenech, (2004)

### 2.3.2 Chumbo (Pb)

O Pb é o metal presente em maior quantidade na crosta terrestre, tendo concentração média entre 10 e 20  $mg\ kg^{-1}$  (PAOLIELLO e CHASIN, 2001), sendo assim, está entre os metais mais utilizados mundialmente, na escala de:  $Fe > Al > Cu > Zn > Pb$  (ILZSG, 2011).

Por ser bastante versátil, o Pb é muito empregado em produtos industriais, sendo que pode ser endurecido por meio da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais, além de ser capaz de formar vários compostos empregados na indústria química (KREUSH, 2005).

As intoxicações por Pb podem causar inicialmente falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal estar, dor de cabeça e cólicas abdominais fortes. Entretanto, na infância, muitas vezes os sintomas ligados à deposição no cérebro são predominantes. Na sua forma inorgânica  $Pb^{2+}$  é um inibidor de enzimas e também afeta o sistema nervoso (DE CAPITANI, 2009).

O pH é um dos fatores que afeta mais diretamente na disponibilidade do Pb para o meio onde este se encontra, seja o solo, a água ou algum organismo vivo. A solubilidade do Pb, na concentração de 200  $mg\ L^{-1}$ , em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 3. Pode-se observar que para faixas de pH superiores a 6,1 outras formas de Pb tornam-se disponíveis.

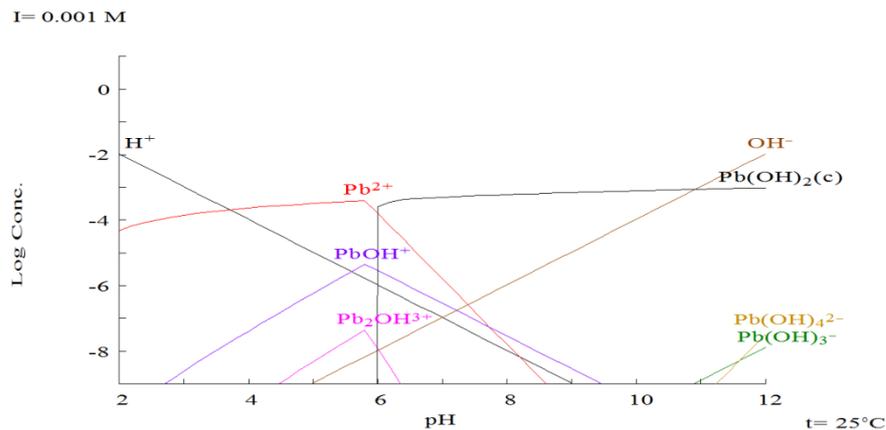


Figura 3. Diagrama de equilíbrio químico para chumbo  
 Fonte: Puigdomenech (2004)

### 2.3.3 Cromo (Cr)

O amplo uso de Cr tem transformado esse metal em poluente do ar, solo e água (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011). Cerca de 70% da produção de Cr é usado em ligas, incluindo aço inoxidável e 15% em processos químicos industriais, principalmente no curtimento de couro, pigmentos, eletroquímica e em torres de resfriamento (CERVANTES et al., 2001).

Os íons de Cr são encontrados em diferentes estados de oxidação, porém, a forma trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) é a mais comum, enquanto que a forma hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) depende de condições mais específicas de pH e potencial redox (WHO, 1988).

A toxicidade do Cr depende do seu estado de oxidação. Enquanto o  $\text{Cr}^{3+}$  é relativamente estável e imóvel, o  $\text{Cr}^{6+}$  move-se facilmente através dos solos e ambientes aquáticos, sendo agente oxidante capaz de ser absorvido até mesmo pela pele, considerado uma espécie carcinogênica (KUMRAL, 2007, SMITH e GADD, 2000). Segundo Frois et al. (2011), a dose letal do  $\text{Cr}^{6+}$  está entre 50 e 100  $\text{mg kg}^{-1}$ , valor esse muito inferior quando comparado com a forma trivalente, cujos valores situam entre 1.900 e 3.300  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Um dos fatores que mais afeta o estado de oxidação do Cr e sua disponibilidade no meio é o pH, como pode ser observado na Figura 4. Considerando uma concentração de 200  $\text{mg L}^{-1}$ , para faixas de pH mais ácido predominam formas solúveis como  $\text{Cr}^{3+}$  e hidróxidos de Cr, em faixas mais alcalinas predominam complexos insolúveis e ânions de Cr.

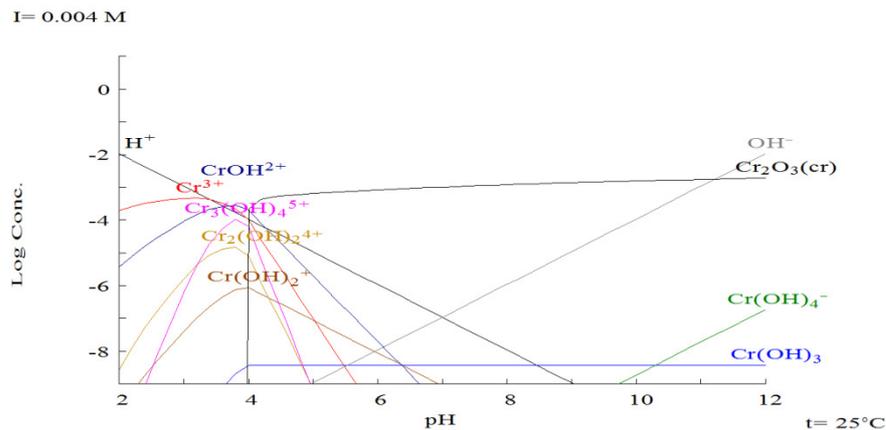


Figura 4. Diagrama de equilíbrio químico para cromo  
 Fonte: Puigdomenech, (2004)

#### 2.3.4 Cobre (Cu)

O cobre é um elemento que apresenta quatro estados de oxidação ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{3+}$ ) predominando nos sistemas biológicos como  $\text{Cu}^{2+}$ . A química do elemento, especialmente nos sistemas biológicos, é alterada pelo estado de oxidação. A facilidade com que ocorre esta alteração fornece a este elemento propriedades redox que podem ser de natureza essencial ou deletéria nos sistemas biológicos (BARCELOS, 2008).

Sendo amplamente distribuído na natureza no seu estado puro, o cobre é maleável muito utilizado na fabricação de moedas, em sistemas internos, canalizações e utensílios de cozinha, na produção de fios elétricos, em aplicações de microeletrônica, na galvanoplastia e fotografia, como material de telhados, como catalisador na indústria química, no tratamento de água para controle de algas (sulfato de cobre pentahidratado), na preservação de madeira, couro e tecido e como aditivo em alimentos (CETESB, 2012; BARCELOS, 2008).

Este metal é abundante na natureza na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Está naturalmente presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. O cobre elementar não se degrada no ambiente. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais. As emissões por uso como agente antiaderente em pinturas e na agricultura, excreção de animais e lançamento de esgotos são menos relevantes. Pode ser encontrado em animais (ostras e mexilhões), plantas, alimentos e bebidas. No ar, o cobre geralmente é encontrado na forma de óxidos, sulfatos e carbonatos (CETESB, 2012).

O pH também afeta as formas químicas de Cu em solução, como se observa na Figura 5. Para este metal, considerando uma concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , pode-se perceber que valores pH abaixo de 5,5 proporcionam a presença de  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo que em pH superior a este valor, haverá a predominância de Cu na forma de óxido insolúvel, acarretando em precipitação e baixa adsorção.

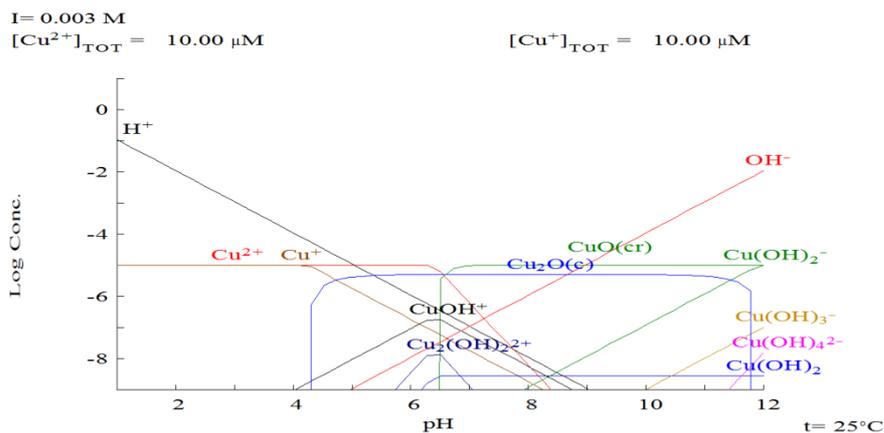


Figura 5. Diagrama de equilíbrio químico para cobre  
 Fonte: Puigdomenech, (2004)

### 2.3.5 Zinco (Zn)

O Zinco (Zn) é o metal de número atômico 30 e o 23º elemento mais abundante na Terra, sendo encontrado em praticamente todos os ambientes. Apresentando como Zn orgânico e inorgânico, sendo disponível principalmente como  $\text{Zn}^{2+}$ , ou complexado com ligantes orgânicos (BROADLEY et al., 2007).

O Zn é um metal encontrado na crosta terrestre e que pode se combinar com outros elementos formando compostos de zinco. Este metal e seus compostos tem uso na indústria automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos, além disso, é usado na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço. A principal emissão natural de zinco é por erosão. As fontes antropogênicas são: mineração, produção de zinco, produção de ferro e aço, corrosão e estruturas galvanizadas, combustão de carvão, eliminação e incineração de resíduos e uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco (CETESB, 2012).

Esse elemento é um micronutriente para os organismos, por ser um componente estrutural de muitas proteínas, além de ser particularmente indispensável para o crescimento

das plantas (LI et al. 2002). Porém, em altas concentrações, esse metal é potencialmente tóxico (LI et al. 2002). O valor máximo permitido de Zn na água pela legislação brasileira é de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , para a portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) e  $0,18 \text{ mg L}^{-1}$  segundo a resolução nº 357/05 (BRASIL, 2005).

A Figura 6 ilustra a disponibilidade do  $\text{Zn}^{2+}$ , na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , mediante o pH do meio. Observa-se que dependendo da faixa de pH do meio o Zn pode adquirir diferentes configurações.

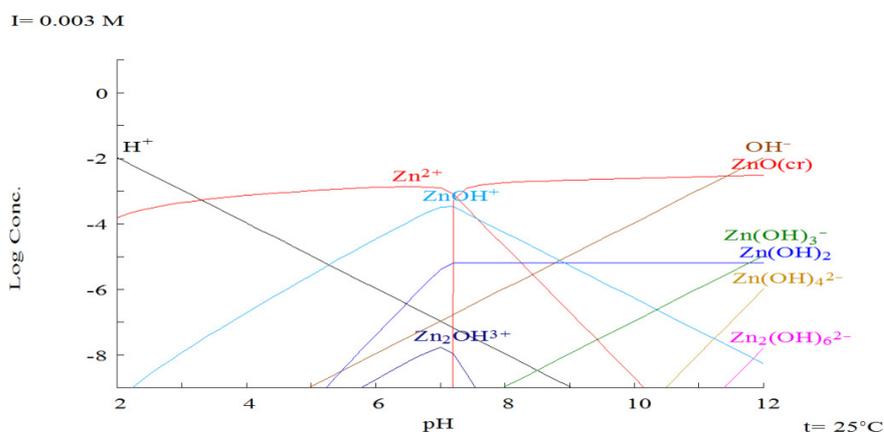


Figura 6. Diagrama de equilíbrio químico para zinco  
Fonte: Puigdomenech, (2004)

## 2.4 Estratégias de remediação de corpos hídricos

Visando à redução dos efluentes industriais várias técnicas são utilizadas e, apesar de parecerem tecnicamente fáceis, nem sempre são de baixo custo. Dentre os métodos convencionais mais utilizados para o tratamento de efluentes pode-se citar: precipitação química, oxidação ou redução, filtração, coagulação, tratamento eletroquímico, processos de separação com membranas e extração em fase sólida. Alguns destes apresentam-se restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (VOLESKY, 2004; RODRIGUES et al., 2006).

#### 2.4.1 Precipitação química

Devido à simplicidade de operação, a precipitação química é a técnica mais utilizada e nesta prática os íons metálicos são precipitados por meio da mudança no pH, geralmente utilizando produtos químicos, embora o uso de sulfetos venha sendo restringido devido à toxicidade do lodo gerado. Os agentes precipitantes mais utilizados são o hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio (KADIRVELU e GOEL, 2007).

O processo visa o incremento no tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lodos residuais. Esta prática é indicada para altas vazões de efluentes e altas concentrações de íons metálicos, não sendo eficiente para concentrações menores que  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (AHLUWALIA e GOYAL, 2007). As principais desvantagens dessa técnica relacionam-se à produção de grande quantidade de lodo, bem como sua disposição e ao uso de grandes quantidades de reagentes químicos (AKSU e ISOGLU, 2005).

#### 2.4.2 Oxidação ou redução

Conforme Montanher (2009), estas reações são consideradas de transferência de elétrons entre substâncias, fazendo com que o número de oxidação (nox) de uma substância aumente, enquanto o nox de outra substância diminua e o produto deste processo é o óxido do metal presente, o qual precipita facilmente na solução (LAVARDA, 2010). Tal técnica possui como desvantagem a necessidade de utilização de agentes químicos (ZOUBOLIS et al., 2004) como: ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro e dióxido de cloro (MOURA, 2006).

#### 2.4.3 Tratamento eletroquímico

Esta técnica consiste na passagem de corrente elétrica pelo material adsorvente utilizado, desestabilizando o metal e fazendo com que o mesmo precipite. A principal vantagem que apresenta é a possibilidade da recuperação dos metais e possui como desvantagens a aplicabilidade somente para altas concentrações do metal, a interferência de certos compostos quando presentes e o custo elevado (ZOUBOLIS et al., 2004).

#### 2.4.4 Separação por membranas

Os processos com membranas abrangem duas técnicas principais: a osmose reversa e a eletrodialise. Essas técnicas vêm ganhando popularidade devido à seletividade que pode ser alcançada com o uso de membranas adequadas e, também, devido à grande eficiência do processo, que gera efluentes com níveis satisfatórios de espécies metálicas e permite a recuperação dos íons (KADIRVELU e GOEL, 2007).

Conforme os mesmos autores, os métodos não são adequados para efluentes que contenham concentrações elevadas de íons metálicos. Outro aspecto que deve ser levado em consideração nestes processos está relacionado à presença de partículas em suspensão no efluente, que devem ser removidas antes do processo de separação ser iniciado, objetivando evitar danos causados à membrana, como por exemplo, o entupimento da mesma (MONTANHER, 2009).

#### 2.4.5 Biorremediação

A biorremediação é um processo no qual organismos vivos, normalmente plantas ou microrganismos, são utilizados tecnologicamente para remover ou reduzir (remediar) poluentes no ambiente. Este processo biotecnológico de remediação tem sido intensamente pesquisado e recomendado pela comunidade científica atual como uma alternativa viável para o tratamento de ambientes contaminados, tais como águas superficiais, subterrâneas e solos, além de resíduos e efluentes industriais em aterro ou áreas de contenção (GAYLARDE et al., 2005).

Esta técnica visa explorar a diversidade genética e a versatilidade metabólica microbiana para a transformação dos contaminantes, em produtos menos tóxicos, que podem ser integrados nos ciclos biológicos naturais. Entretanto, a biorremediação de substratos imiscíveis em água é limitada, pela dificuldade da sua utilização pelos microorganismos (COLLA et al., 2008).

#### 2.4.6 Fitorremediação

A fitorremediação é um termo empregado quando se usam plantas que tem a capacidade de hiperacumular íons metálicos para seletivamente remover e reciclar

quantidades excessivas destes. Existe uma variação em relação à tolerância que esta condicionada a espécie e gênero da planta que será utilizada (COSTA et al., 2004).

O uso de plantas pode alterar as formas dos metais pesados, reduzindo sua mobilidade e disponibilidade. As plantas podem acelerar os processos de remoção de metais, atuando sobre os contaminantes e contribuindo indiretamente através do efeito rizosférico sobre a microbiota biodegradadora ou acumulando o metal em suas raízes. Assim, plantas acumuladoras de metais são capazes de completar seu ciclo de vida sem apresentar sintomas de toxicidade (FISCHEROVA et al., 2006).

#### 2.4.7 Extração em fase sólida

Neste processo, as espécies metálicas são transferidas de uma fase líquida para uma fase sólida, sendo que a fase sólida consiste em partículas pequenas e porosas de alguns materiais. A extração pode ser feita em sistema de batelada, no qual a fase sólida e o líquido são misturados e mantidos sob agitação por um tempo determinado (MONTANHER, 2009). A extração em fase sólida ocorre por vários mecanismos como, por exemplo, a troca iônica e adsorção.

##### 2.4.7.1 Trocadores iônicos

Na técnica de troca iônica, os íons na superfície da fase sólida são substituídos por íons de carga similar presentes na fase líquida e geralmente os cátions metálicos presentes nos efluentes são substituídos por íons hidrogênio ( $H^+$ ). Tal técnica é indicada para o tratamento de efluentes industriais contendo baixas concentrações de íons metálicos (KADIRVELU e GOEL, 2007). A sua limitação relaciona-se ao alto custo das resinas trocadoras e a necessidade de pré-tratamento adequado do sistema (KADIRVELU e GOEL, 2007).

##### 2.4.7.2 Adsorção

A utilização dos processos de adsorção para tratamento de efluentes contendo íons metálicos também é amplamente utilizada, e sua principal limitação está no custo elevado do carvão ativo, principal fase sólida empregada (DEMIRBAS, 2008).

## 2.5 Processo de adsorção

Segundo Butt et al. (2006), a adsorção refere-se, de forma geral, ao acúmulo de uma substância em uma dada interface. Considerando o sistema sólido-líquido e sólido-gás, a adsorção pode ser definida como processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido com características adsorventes podendo assim, reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (McCABE et al., 2001; XU et al., 2002). O adsorvato é a substância no estado adsorvido enquanto que o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (BUTT et al., 2006).

Geralmente, o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido pode ser descrito por quatro etapas limitantes: (a) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula); (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção (AKSU e ISOGLU, 2005; XIANGLIANG et al., 2005; KALAVANTHY et al., 2005; MONTANHER et al., 2007).

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais (NUNES, 2008). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (McKAY, 1996). Contudo, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e também existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990).

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível. Na fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado eluição (ADAMSON e GAST, 1997).

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais

fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (CROW, 1994; MELO, 2009).

## **2.6 Fatores que afetam o processo de adsorção**

O processo de adsorção é uma ferramenta atrativa no tratamento de matrizes aquosas contendo metais pesados. Apesar da sua aplicação contínua e crescente utilizando diversos tipos de materiais na remoção de contaminantes em solução, alguns fatores do processo devem ser observados e otimizados para que possam ser atingidas as melhores condições no tratamento, dentre os quais pode-se citar: pH da solução, quantidade de adsorvente, natureza do adsorbato, concentração da espécie de interesse, temperatura do sistema e tempo de contato (VOLESKY, 1990; XIAO, 2005).

### **2.6.1 Natureza do adsorvente**

A estrutura molecular do adsorvente é particularmente importante na coordenação do grau de adsorção (MEZZARI, 2002), pois a biossorção é resultado de interações eletrostáticas e também formações de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais, tais como carbonilas, carboxilas, aminas, amidas, hidroxilas e fosfatos que estão presentes nas biomassas vegetais, devido a estas serem constituídas basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas. Portanto, a identificação desses grupos funcionais, por meio de técnica como espectroscopia do infravermelho, é um parâmetro importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação dos metais na estrutura destes materiais, já que esses são considerados sítios adsorptivos responsáveis pelo processo de biossorção (NGAH et al., 2008).

No entanto, Naja et al. (2010), afirmam que o papel que qualquer grupo funcional desempenha na ligação com o metal, depende de fatores tais como o número de sítios disponíveis na biomassa e a interação entre o metal e o adsorvente, além da sua acessibilidade e estado químico do elemento em estudo.

O número de sítios disponíveis para o processo de biossorção depende da quantidade do material adsorvente (WITEK-KROWIAK et al., 2011). Sendo assim, a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido enquanto a estrutura dos poros presente no adsorvente limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005).

### 2.6.2 Natureza do adsorvato

Algumas características do adsorvato podem influenciar no processo de adsorção, sendo que as principais são: eletronegatividade, raio iônico e potencial de hidrólise ( $pK_{\text{hidrólise}}$ ) (MIMURA et al., 2010).

Conforme Sag et al. (2002), quanto maior a eletronegatividade, maior será a interação para o processo de adsorção. Já os compostos com raio iônico menor, muitas vezes, têm maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente, resultando em maior capacidade de adsorção (SRIVASTAVA et al., 2008).

Visto que em efluentes são encontrados diversos metais simultaneamente, a tendência de sofrer hidrólise também pode ser considerada como importante parâmetro nos processos de adsorção quando se trata de soluções multielementares (BAYRAMOGLU e ARICA, 2011; LESMANA et al., 2009), sendo que quanto maior o  $pK_{\text{hidrólise}}$  (tendência em sofrer hidrólise), menor será a interação e conseqüentemente menor a adsorção.

### 2.6.3 pH da solução

O pH da solução pode ser relacionado como um dos parâmetros mais importantes no processo de adsorção de íons metálicos, pois interfere diretamente nos sítios ativos do material adsorvente e na especiação dos íons em solução, uma vez que a hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e de precipitação são fenômenos que são fortemente influenciados pelo pH e que conseqüentemente afetam a disponibilidade dos íons para a adsorção (ÖZER et al., 2004; NURCHI e VILLAESCUSA, 2008).

### 2.6.4 Quantidade do adsorvente

De maneira geral, é possível afirmar que com o aumento da massa de adsorvente, conseqüentemente haverá maior quantidade adsorvida de íons metálicos na superfície do mesmo, em função do aumento do número de sítios ativos disponíveis (MONTANHER, 2009). No entanto, este fato pode não ocorrer em função do equilíbrio entre o adsorvato retido no adsorvente e o adsorvato remanescente em solução da formação estabelecido (ÖZER et al., 2004). Além desse fator, com quantidades muito elevadas de material adsorvente em um meio

ocorre a formação de agregados, os quais diminuem a área superficial do adsorvente e diminuem o número de sítios ativos.

#### 2.6.5 Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato remanescente na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do mesmo e, portanto, diz-se que a quantidade adsorvida está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo desorvida (MONTEIRO, 2009). Este tempo é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais determinadas (ÖZACAR, 2003).

A influência do tempo de contato no processo de adsorção é dependente das interações entre adsorvente-adsorvato e das condições do sistema sendo que a velocidade na qual o adsorvato é removido pelo adsorvente denomina-se taxa de adsorção (RUDZINSKI e PLAZINSKI, 2006).

#### 2.6.6 Quantidade do adsorvato

Ao aumentar a concentração inicial ( $C_0$ ) do íon metálico, o equilíbrio é deslocado favorecendo a retenção do mesmo no adsorvente e, portanto, o valor da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $Q_{eq}$ ) aumenta. No entanto, em determinado valor de  $C_0$ , não haverá sítios ativos suficientes no material adsorvente para a adsorção de mais íons metálicos e, quando esta condição é atingida, o adsorvente torna-se o reagente limitante e os valores de  $Q_{eq}$  tendem a permanecer inalterados com o aumento da concentração do íon em solução (MONTANHER, 2009).

Assim, pode-se dizer que a eficiência de remoção dos íons pelo biossorvente é reduzida quando aumenta-se a presença dos íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (VOLESKY, 1990; SEKHAR et al., 2003).

#### 2.6.7 Temperatura

Para a realização de um processo que seja eficaz e aproveite o máximo da capacidade do adsorvente é necessário que estudos relacionados à temperatura de biossorção sejam

realizados, sendo que, normalmente esta se encontra em um intervalo entre 10 e 70 °C (COSSICH, 2000).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção de forma que, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) está relacionada à espontaneidade do processo, e as reações são consideradas espontâneas em sistemas onde houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e, portanto o valor de  $\Delta G$  é negativo. Quando o  $\Delta G > 0$ , houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas e quando  $\Delta G = 0$  a quantidade de produtos formados é igual à de reagentes (MONTEIRO, 2009).

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia ( $\Delta S$ ) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU E ISOGLU, 2005).

## 2.7 Adsorventes

Os materiais adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando foram observados gases sendo adsorvidos em carbono ativado (ORTIZ, 2000) e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial. Os adsorventes podem ser classificados como substâncias naturais ou sintéticas, normalmente com estrutura monocristalina, microporos de baixa variação de diâmetros e superfície interna acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto oriundo do adsorvivo (NÓBREGA, 2001).

Os melhores adsorventes são substâncias porosas que têm área superficial elevada para determinada massa. Para aplicações tecnológicas, é desejável que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (SCHNEIDER e RUBIO, 2003). Portanto, é de suma importância a compreensão da estrutura do sólido, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorvivas do mesmo. De acordo com Brandão (2006), ao se discutir as propriedades superficiais de materiais adsorventes com grande superfície específica, é necessário distinguir superfícies externa e interna deste material. Desta forma Gregg e Sing (1982) afirmam que a superfície externa de um material adsorvente é aquela que inclui todas as estruturas proeminentes e orifícios e rachaduras mais largas que profundas, enquanto que a superfície interna é composta pelas paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades as quais são mais profundas que largas.

Os adsorventes podem ser classificados ainda, conforme o tamanho dos poros e de acordo com sua polaridade, onde o tamanho dos poros e a sua distribuição na superfície do

adsorvente, determina a capacidade das moléculas de adsorvato acessarem o interior do adsorvente, sendo importante característica destes materiais. Assim, quanto maior e mais distribuídos forem os poros, maior será a capacidade de adsorção deste material (ULSON DE SOUZA et al, 2003).

Em relação à polaridade da superfície do material adsorvente, estes materiais podem ser classificados em polares ou hidrófilos e apolares ou hidrofóbicos. Enquanto os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas, os apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, 2006).

### 2.7.1 Adsorventes convencionais

Para o material adsorvente ser considerado bom produto comercial, o mesmo deve apresentar uma série de características favoráveis quanto a eficiência de adsorção, seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, perda de carga, custo de obtenção e processamento, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial. Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando, em consequência, áreas de adsorção elevadíssimas (NÓBREGA, 2001). Desta forma, diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção de contaminantes de efluentes, os quais podem ser orgânicos (carvão ativado, biomassas etc.) ou inorgânicos (zeólitas, argilas etc.), sendo estes, ainda, naturais ou sintéticos (AKLIL et al., 2004). O carvão ativado é o adsorvente mais comumente utilizado (PERUZZO et al., 2004).

### 2.7.2 Adsorventes alternativos

O termo biossorvente diz respeito à fração biodegradável de materiais como, por exemplo, os resíduos agrícolas, resíduos florestais e industriais (VOS, 2006).

Para Gonçalves Jr. et al (2009) e Gonçalves Jr. et al (2012), o uso de biomassas naturais como adsorventes apresenta vantagens devido a sua alta capacidade de acumular contaminantes, suportar vários ciclos de sorção e eluição e, além disso, por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, são considerados materiais de baixo custo.

Uma classe de biossorventes amplamente estudada atualmente visando à adsorção de íons metálicos são os microorganismos como fungos e bactérias os quais, após sua utilização em diversos processos industriais, como a produção de antibióticos, alimentos por fermentação láctica, entre outros são descartados e estas biomassas de baixo custo podem ser utilizadas na retenção de contaminantes (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995; SVECOVA et al., 2006). Outros materiais de grande interesse para o processo de adsorção são os resíduos agroindustriais, gerados em larga escala em indústrias de beneficiamento e processamento de produtos agrícolas apresentando a vantagem de serem abundantes, de fácil obtenção e custo reduzido (WONG et al., 2003).

Algumas biomassas têm sido investigadas e utilizadas na remoção de diversos íons metálicos com alta eficiência, como: rejeitos de mandioca (HORSFALL e ABIA, 2003), cascas de árvores e serragem de madeiras (TATY-COSTODES et al., 2003; BAILY et al., 1999), bagaço de uva (FARINELLA et al., 2008), farelo de trigo (ÖZER et al., 2004), bagaço de cana-de-açúcar (KARNITZ et al., 2007; DOS SANTOS et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2011), cascas de banana (MEMON et al., 2008), resíduos de plantas de girassol (MALIK et al., 2005), mamoeiro (SAEED et al., 2005), resíduos de plantas de trigo (DANG et al., 2009), farelo de arroz (OLIVEIRA et al., 2005), cascas de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004), entre outras.

## **2.8 Cinética de adsorção**

Conforme Claudino (2003), a cinética de adsorção é dependente de algumas características, como: a) características físico-químicas do adsorvente (estrutura dos poros e a granulometria); b) características do adsorvato (peso molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorvato); c) características da solução (pH, a temperatura e a concentração da solução).

Vários modelos matemáticos têm sido utilizados para avaliar a cinética do processo de adsorção, entre eles estão os modelos de pseudoprimeira ordem de Lagergren e o de pseudossegunda ordem de Ho e Mckay, Elovich e difusão intrapartícula (TATY-COSTODES et al., 2003; AKSU e ISOGLU, 2005; AYYAPPAN et al., 2005; YANG e AL-DURI, 2005; DEBRASSI et al., 2011).

Com a aplicação dos dados experimentais aos modelos matemáticos existentes é possível determinar, por exemplo, as constantes cinéticas de velocidade, massa máxima adsorvida do adsorvato por grama do adsorvente, parâmetros energéticos entre a fase sólida e

líquida e taxa de adsorção sobre os adsorventes que é variável controlada pelo processo de transporte do soluto até a superfície e/ou para dentro dos poros da fase sólida (SING et al., 1985).

### 2.8.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

A equação cinética de Lagergren foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO, 2004).

Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 1) é denominado de pseudoprimeira ordem (HO e McKAY, 2004). Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2004). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém a reta do gráfico de  $\log(Q_{eq} - Q_t)$  em função de  $t$  (HO e McKAY, 1999).

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (1)$$

no qual,  $Q_{eq}$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $Q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

### 2.8.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem (Equação 2) assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO e McKAY, 1999). Ainda, conforme estes autores, a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudossegunda ordem.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (2)$$

no qual,  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2004).

### 2.8.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 3) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e McKay (2004) este modelo foi desenvolvido para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há eluição dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003).

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (3)$$

no qual,  $A$  e  $B$  são constantes, sendo  $A$  correspondente a velocidade de quimiossorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) e  $B$  indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) (FERNANDES, 2005; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

### 2.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (4)$$

no qual,  $K_{id}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $C_i$  sugere a espessura do efeito da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAN et al., 2010).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de  $Q_{eq}$  em função de  $t^{1/2}$  resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de  $K_{id}$  por meio da inclinação da reta (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (SUN, 2003). Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK, 2003; ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

## 2.9 Isotermas de adsorção

A descrição do processo de adsorção faz uso de vários modelos de isotermas, que são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI et al., 2011). As principais características dos tipos de isotermas, segundo Giles et al., (1960), apresentadas na Figura 7 estão na Tabela 1.

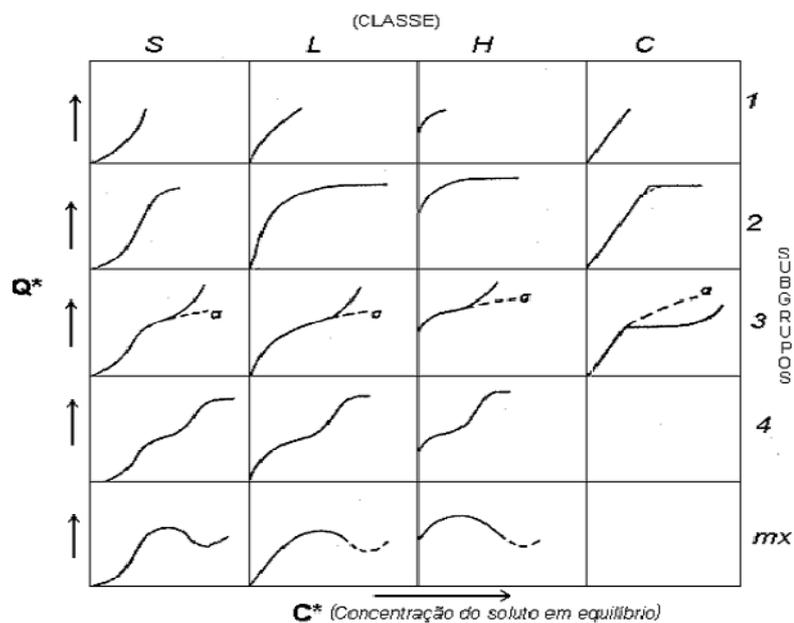


Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção.  
Fonte: GILES, (1960)

Tabela 1. Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características

Tipo de isoterma	Características
S (Sigmoidal)	Apresentam uma curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.
L (Langmuir)	Tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.
H (High affinity)	A parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sítio.
C (Constant Partition)	Possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante.

Fonte: (GILES, 1960)

As isotermas são descritas por equações empíricas com suas constantes determinadas de forma experimental. O método para a determinação das constantes dos modelos é a transformação da equação que descreve o equilíbrio de uma equação linear, comumente usada para determinar os parâmetros do modelo (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A interpretação das isotermas também se dá por meio de modelos matemáticos, entre os diversos modelos existentes três são considerados os mais usuais pela bibliografia, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

### 2.9.1 Modelo matemático de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir compreende uma equação amplamente utilizada para descrever o comportamento do adsorbato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (LIU, 2006). O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918 e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Este modelo considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e com sítios idênticos de energia (GONÇALVES Jr., 2009).

O modelo matemático de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expresso em sua forma linear pela Equação 5 (NJOKU et al., 2011):

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (5)$$

no qual:  $C_{eq}$  é a concentração do íon em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ou  $K_L$  é a constante relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

A favorabilidade da isoterma, ou seja, o comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção, pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) (HALL et al., 1966), a qual é calculada pela Equação 6:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6)$$

no qual  $C_0$  é a concentração inicial de maior valor ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  a constante de Langmuir.

Caso o valor do  $R_L$  localizar-se entre 0 e 1, o processo de adsorção é favorável (RODRIGUES e DA SILVA, 2009).

### 2.9.2 Modelo matemático de Freundlich

O modelo matemático de Freundlich (Equação 7) descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial dos sítios ativos e, com isso, um equilíbrio em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Além disso, o modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo em relação ao eixo da concentração (TAVARES e TAVARES, 2003). Como regra, tem-se que os valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção (SATYANARAYANA et al., 1999).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

no qual,  $K_f$  representa a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n$  indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (FÁVERE et al. 2010).

### 2.9.3 Modelo matemático de *Dubinin-Radushkevich*

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 8) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU et al., 2011).

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (8)$$

no qual,  $Q_{eq}$  é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e ‘ $\varepsilon$ ’ é o Potencial de Polanyi (Equação 9).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (9)$$

no qual,  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $C_{eq}$  é concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mol L}^{-1}$ ) (NJOKU et al., 2011).

O modelo de D-R permite ainda determinar a energia média de adsorção ( $E$ ) (Equação 10), que por sua vez, fornece informações úteis no que diz respeito à existência da quimiossorção ou fisiossorção no processo adsorptivo (LIU e LIU, 2008; FAROOQ et al. 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (10)$$

Pode-se considerar que a energia média de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente.

Neste sentido, se o processo de adsorção for de natureza física, a média de energia é de 1 a 8  $\text{kJ mol}^{-1}$ , enquanto que, no caso de adsorção química, este valor será maior que 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  (FAROOQ et al., 2011; FÁVERE et al., 2010).

## 2.10 Eluição

No processo de eluição, quando há a utilização de soluções regenerantes ácidas, é esperado que os íons  $\text{H}^+$  substituam o cátion adsorvido pelo mecanismo de troca iônica nos sítios ativos do material (MIMURA et al., 2010). Esta prática é de fundamental importância quando adsorventes de custo elevado são utilizados visto que a recuperação dos mesmos pode reduzir os gastos do processo de remediação (GUNDOGDU et al., 2009).

Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008), para que a eluição seja satisfatória é necessária a escolha da solução regenerante mais adequada, a qual depende do tipo de biossorvente utilizado e do mecanismo envolvido no processo de adsorção. Pode-se dizer que as soluções regenerantes mais utilizadas para o processo de eluição são aquelas que contêm produtos, como: a) ácidos: onde se destacam o  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; MATA et al., 2009); b) bases: como  $\text{NaOH}$ ; c) agentes complexantes orgânicos: como o  $\text{EDTA}$ ; e os d) sais: como  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004).

A porcentagem de eluição pode ser calculada por meio da Equação 11:

$$D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) 100 \quad (11)$$

no qual,  $C_{eq(des)}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{eq(ads)}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) referem-se as concentrações de Cd, Pb e Cr desorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

## REFERÊNCIAS

- ALBIERO, D. et al. Proposta conceitual de colhedoras autopropelidas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para a região Amazônica. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.2, p.382-389, 2012.
- ALVES, R. W. **Extração de corantes de Urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. Florianópolis, 2005. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina.
- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6b, p.1145-1154, 2002.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, 2007.
- AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal íons from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n. 9, p. 3031-3044, 2005.
- ALOMÁ, I. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.43, p.275-281, 2012.
- AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1293-1299, 2005.
- BAILY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.
- BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Preparation of a composite biosorbent using *Scenedesmusquadricauda* biomass and alginate/polyvinyl alcohol for removal of Cu(II) and Cd(II) ions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Water, air, soil and pollution**, v. 221, n.4, p.391-403, 2011.
- BENTES-GAMA, M. M. et al. **Açaí (*Euterpe* spp.): características, formação de mudas e plantio para a produção de frutos**. Porto Velho: Embrapa Rondônia. Circular Técnica, n.80, 2005.6 p.
- BONACELLA, P.; MAGOSSO, L. **Poluição das Águas**. 6 ed. São Paulo: Moderna, 1990. 56 p.
- BRADY, J. E., HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2ªed. Livros Técnicos e Científicos, RJ, v.1, 1986.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes.** 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BROADLEY, M. R. et al. Zinc in plants. **New Phytologist**, v. 173, p.677-702, 2007.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces.** 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

CASTRO, D. P. C. C.; DIAS, C. G. B. T.; FARIA, J. A. F. Production and evaluation of recycled polymers from açai fibers. **Materials Research**, v.13, n.2, p.159-163, 2010.

CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS Microbiology Reviews**, v.25, p.335-347, 2001.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 90 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.*** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo. **Fundamentos de Química do Solo.** 2 ed. Gênese: Porto Alegre, 2004.

CROW, D. R., **Principles and applications of electrochemistry.** Blackie Academic & Professional, London, 1994, 282p.

DANG, V. B. H. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 211-219, 2009.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *O*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DE CAPITANI, E. M. Diagnóstico e tratamento da intoxicação por chumbo em crianças e adultos. **Medicina**, v.42, n.3, p.319-329, 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, 2011.

DREW, D. **Processos Interativos Homem-Meio Ambiente**. 4 ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 224 p.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

FARIAS NETO, J. T., RESENDE, M. D. V.; OLIVEIRA, M. S. P. Seleção simultânea em progênies de açaizeiro irrigado para a produção e peso do fruto. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n.2, p. 532-539, 2011.

FARIAS NETO, J. T. et al. Parâmetros genéticos e ganhos com a seleção de progênies de *Euterpe oleracea* na fase juvenil. **Cerne**, v.18, n.3, p.515-521, 2012.

FARINAS, C. S. et al. **Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n.30, 2009. 15 p.

FARINELLA, N. V. et al. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, n. 1-3, p. 1007-1012, 2008.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FAVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, vol.33, n.7, p. 1476-1481, 2010.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FISCHEROVA, Z. et al. A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements. **Environmental Pollution**, v. 144, p.93-100, 2006.

FROIS, S. R. et al. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.3, p.462-467, 2011.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; ROSA, G.; PERALTA-VIDEA, J. R. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: A review. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 801-813, 2004.

GAUTAM, R. K. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 239–259, 2014.

GAYLARDE, C. C. et al. Biorremediação: aspectos biológicos e técnicos. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, n. 34, 2005.

GILES, C. H. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GRASSI, M. T. **As águas do planeta Terra**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial, 2001. 40 p.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed. London: Academic Press, 1982. 74 p.

GONÇALVES Jr., A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the latossolo vermelhoescuro, treated with commercial fertilizers. **Química Nova**, v.23, n.2, 2000.

GONÇALVES Jr., A. C., SELZLEIN, C. NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichhorniacrassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v.31 n.1, p.103-108, 2009.

GONÇALVES Jr., A.C. et al. Aplicabilidade da casca de pinus (*Pinus elliottii*) para adsorção de metais pesados tóxicos de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 34, n. 1, p. 79-87, 2012.

GORDON, A. et al. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of Açaí fruits (*Euterpe oleraceae* Mart.) during ripening. **Food Chemistry**, v. 133, p.256-263, 2012.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62–69, 2009.

HALL, K. R. et al. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial Engineering Fundamentals**, v.5, p.212–223, 1966.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.1140–1149, 2010.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HO, Y. S.; McKAY, G., Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HORSFALL, M. Jr.; ABIA, A. A. Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz). **Water Research**, v.37, n. 20, p. 4913-4923, 2003.

HUANG, W.; LIU, ZHI-MIN. Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p.113– 119, 2013.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e Silvicultura**,v.25, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2010/pevs2010.pdf>. Acesso em: 26 set. 2012.

INÁCIO, M. R. C. et al. Total anthocyanin content determination in intact açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) fruit using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1160-1164, 2013.

KADIRVELU, K.; GOEL, J. Eco-friendly technologies for removal of hazardous heavy metal from water and industrial wastewater. In: LEWINSKY, A.A. (Ed). **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 126-148.

KALAVANTHY, M. H. et al. Kinetics and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 3, p. 354 – 362, 2005.

KANG, J. et al. Bioactivities of açai (*Euterpe precatória* Mart.) fruit pulp, superior antioxidant and anti-inflammatory properties to *Euterpe oleracea* Mart. **Food Chemistry**, v,133, p. 671-677, 2012.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A Review. **Bioresource Technology**, v. 53, n. 3, p. 195-206, 1995.

KARNITZ, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KELLY-VARGAS, K. et al. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 37–39, p. 26–29, 2012.

KHORAMZADEH, E. et al. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p.266–269, 2013.

KOIZIMI, S. M. L. **Sistema integrado de análise e distribuição de resultados aplicados à bebida de açaí**. São Carlos, 2011. 108 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos.

KREUSH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. Curitiba, 2005. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná.

KUMAR, P.S. et al. Removal of Cd(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, 756–768, 2012.

KUMRAL, E. **Speciation of chromium in waters via sol–gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination**. 2007. 75p. Tese (Doutorado em Química) - The Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology.

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

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. 2010. 132 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

LESMANA, S. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 19-21. abr. 2009.

LIBÂNIO, M.; MURTHA, N. A.; HELLER, L. A filtração lenta em areia como alternativa tecnológica para o tratamento de águas de abastecimento no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., Foz do Iguaçu, 1997. **Anais...** Foz do Iguaçu, 1997. CD-ROM.

LIU, C., et al. Watermelon rind: agro-waste or superior biosorbent. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.167, p. 1699–1715, 2012.

MANZOOR, Q. et al. Organic acids pretreatment effect on Rosa bourbonia phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 446–452, 2013.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6 ed., McGraw-Hill, 2001, 1114 p.

McKAY, G., **Use of adsorbents for the removal of pollutants form wastewaters**. Florida, CRC Press, 1996.

MACHADO, R. M. D. et al. Effect of enzymatic treatment on the cross-flow microfiltration of açaí pulp: Analysis of the fouling and recovery of phytochemicals. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p.442-452, 2012.

MALIK, U.R.; HASANY, S.M.; SUBHANI, M. S. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. **Talanta**, Londres, v. 66, n.1, p. 166-173, 2005.

MARTINS, A. M.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. P. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea*M.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.31, n.4, p.1150-1157, 2009.

MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289–301, 2009.

MELO, C, R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MEMON, J.R. et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, n. 2, p. 260-265, 2008.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013a.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, p. 1383-1396, 2013b.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, jun. 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A. A. (Ed). **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 51-78.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 158 f. (Tese de Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

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 em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

MOURA, A. N. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Acidithiobacillus sp.*** 2006. 252 f. (Tese de Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MOURA, R. S. et al. Effects of *Euterpe oleracea* Mart. (AÇAÍ) extract in acute lung inflammation induced by cigarette smoke in the mouse. **Phytomedicine**, v. 19, p.262-269, 2012.

MULABAGAL, V.; CALDERÓN, A. I. Liquid chromatography/mass spectrometry based fingerprinting analysis and mass profiling of *Euterpe oleracea* (açai) dietary supplement raw materials. **Food Chemistry**, v.134, p.1156-1164, 2012.

NAJA, G. M.; VOLESKY, B.; MURPHY, V. **Biosorption, metals**. Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Flickinger, M. New York: Wiley Interscience, 2010. 45 p.

NASCIMENTO, R. J. S.; COURI, S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.30, n.2, p.498-502, 2008.

NASCIMENTO, W. M. O.; CICERO, S. M.; NOVEMBRE, A. D. L. C. Conservação de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* M.). **Revista Brasileira de Sementes**, v.32, n.1, p.24-33, 2010.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review**. Bioresource Technology, v. 99, n.10, p. 3935-3948, jul. 2008.

NJOKU, V. O. et al. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.346-353, 2011.

NÓBREGA, G. A. S. et al. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 2001, Natal. **Anais...** Natal: Universitária, 2001.

NUNES, A. A. **Produção de adsorvente a partir de resíduo sólido da produção de biodiesel de óleo de café**. 2008. 90 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 10-11, p. 1178-1188, 2008.

OLIVEIRA, M. S. P. et al. **Cultivo do açaizeiro para produção de frutos**. Pará: Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, n. 26, 2002. 18p.

OLIVEIRA, E. A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, v.40, n. 11, p. 3485-3490, 2005.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução. 2000. 152 f. Tese (Doutorado). Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações – IPEN/USP. São Paulo, 2000.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, n.1-3, p. 211- 224, 2003.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, n.1, p.39-46, 2004.

OZER, A.; OZER, D.; EKIZ, H. I. The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata*, **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 10, n. 4, p. 317-326, 2004.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; DUNCAN, C. E.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial acai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1199-1205, 2009.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001, 144 p.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PERUZZO, L. C. ; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química: A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável, 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SBEQ, 2004.

PESSOA, J. D. C. et al. Characterization of açai (*E. oleracea*) fruits and its processing residues. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.53, n.6, p.1451-1460, 2010.

PINO G.A.H., **Biossorção de metais pesados utilizando *Cocos nucifera***. Dissertação de Mestrado, PUC-RJ, março 2005.

PINTO, A. et al. **Boas práticas para manejo florestal e agroindustrial de produtos florestais não madeireiros: açai, andiroba, babaçu, castanha-do-brasil, copaíba e unha-de-gato**. Belém: Imazon; Manaus: Sebrae – AM, 2010, 194 p.

POVINELLI, M., CHARLES, D. F. Diatom metrics for monitoring eutrophication in rivers of the United States. **Ecological Indicators**, n. 7, p. 48-70, 2007.

PUIGDOMENECH, I. (2004). **Medusa Chemical Equilibrium Software**. Downloaded at<<http://www.inorg.kth.se/medusa>>. Acesso 05 de dezembro de 2012.

RAMACHANDRA, T. V.; KIRAN, R.; AHALYA, N. **Status, Conservation and Management of Wetlands**. Índia: Allied Publishers (P) Ltd, 2002. 126 p.

RATHINAM, A. et al. Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study. **Bioresource Technology**, v.101, p.1466-1470, 2010.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação**. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science and Technology**, v. 68, p. 227-233, 2013a.

RUBIO, F. et al. A *Crambe abyssinica* seed by-product as biosorbent for lead(II) removal from water. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-10, 2013b.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 33, p. 16514-16525, 2006.

RUFINO, M. S. M. et al. Açaí (*Euterpe oleraceae*) BRS Pará: A tropical fruit source of antioxidant dietary fiber and high antioxidant capacity oil. **Food Research International**, v.44, p. 2100-2106, 2011.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n.1, p. 25-31, 2005.

SAG, Y.; AKEAEL, B.; KUTSAL, T. Ternary biosorption equilibria of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II), on *Rhizopus arrhizus*. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 279-309, out. 2002.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. XIX Prêmio Jovem Cientista 2003 – Água: Fonte de Vida. 2003. 16 p.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, p. 37-45. 2003.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR, Imazon, 2005. 300p.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination os surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SMITH, W. L. E; GADD, G. M. Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. **Journal of Applied Microbiology**, v.88, n.6, p.983-991, 2000.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 8, p.1269-1280, 2008.

SVECOVA, L. et al. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. Equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 142-153, 2006.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v.37, n.7, p.1535-1544, 2003.

TARLEY, C. R. T; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using Rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

TATY-COSTODES, V. C. et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, n. 1-3, p. 121-142, 2003.

TAVARES, C. TAVARES, C. R. G. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. **Anais do IV encontro brasileiro sobre adsorção – EBA**, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, 2003.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v.41, n.3, p.487-495, 2003.

TÜZEN, M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food chemistry**, v.80, p.119-123, 2003.

ULLAH, I. et al. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 99– 107, 2013.

ULSON DE SOUZA, A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. Medidas de difusividade em fase líquida de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas do tipo Y. In: IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 4., 2003, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: EBA, 2003. p. 1-8.

VIÉGAS, I. J. M. et al. Limitações nutricionais para o cultivo de açaizeiro em Latossolo Amarelo textura média, Estado do Pará. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.26, n.2, p.382-384, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* **Dyes Pigmentation**, v. 76, p.726–732, 2008.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**, Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990. 396 p.

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

VOS, R. Defining biomass: Which Types of Biomass Will Count as Renewable Energy Sources? **Refocus**, v. 7, n. 5, p. 58-59, 2006.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

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

WHO - World Health organization. **Environmental health criteria 61 - Chromium**. Geneva, 1988. 256 p.

WONG, K. K. et al. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 23-28, 2003.

XIANGLIANG, P.; JIANLONG, W.; DAOYONG, Z. Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2799 - 2803, 2005.

XIAO, J.-X. et al. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1032-1038, 2005.

XIE, C. et al. Açai juice attenuates atherosclerosis in ApoE deficient mice through antioxidant and anti-inflammatory activities. **Atherosclerosis**, v. 216, p. 327-333, 2011.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 275-287, 2002.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004.

## CAPÍTULO II – ARTIGO I - CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd(II), Pb(II) E Cr(III) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ COMO BIOSSORVENTE

### RESUMO

Este estudo teve como objetivo investigar a potencialidade do uso de caroço de açaí (*Euterpe oleracea* M.) como bioissorvente na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  de soluções aquosas monoelementares. Assim, após a determinação das concentrações iniciais de metais no bioissorvente, a caracterização do bioissorvente por meio de espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), foram realizados testes de adsorção objetivando determinar as condições ideais de massa de adsorvente, pH da solução e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato para o processo de adsorção. A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos matemáticos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A partir dos resultados obtidos, foram construídas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich. Ainda, foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado. Além disso, foram avaliadas a capacidade de eluição dos adsorventes e a influência da temperatura no processo de adsorção. Os resultados das determinações das concentrações de metais demonstraram que não foram detectadas concentrações dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  no bioissorvente. A caracterização estrutural permitiu identificar grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose, e a caracterização morfológica, indicou uma estrutura lamelar, assim, por apresentar tais características, o bioissorvente apresenta condições favoráveis para a adsorção dos íons metálicos estudados. Os estudos em função da massa do bioissorvente caroço de açaí e do pH das soluções aquosas indicaram, respectivamente, a utilização de 8, 20 e 12 g L<sup>-1</sup> de massa do bioissorvente por volume de solução, bem como, o pH ideal de 6,0, 5,0 e 4,0 para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . O tempo de equilíbrio dinâmico ideal foi de 60 min para os três íons metálicos estudados. Com a aplicação dos modelos cinéticos sugere-se que o principal passo limitante para a adsorção destes íons metálicos pode ser a quimiossorção. Quanto às isotermas de adsorção, o modelo que representou o melhor ajuste para a bioissorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foi o de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas. Já, em termos do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, o qual assume que a adsorção ocorre em sistema de multicamadas. Os valores de eluição foram baixos, indicando uma forte interação dos metais com a superfície do adsorvente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , o processo de bioissorção é espontâneo e endotérmico. Para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , o processo não é espontâneo e apresenta natureza exotérmica. De maneira geral, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que, a utilização de caroço de açaí como bioissorvente é uma alternativa para remediação de águas contaminadas com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , uma vez que este material é natural, de baixo custo e de alta disponibilidade.

**Palavras-chave:** bioissorvente, condições ideais, parâmetros cinéticos, isotermas, potencialidade de uso.

## CHAPTER II - ARTICLE I - KINETICS, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF METALIC IONS Cd(II), Pb(II) AND Cr(III) USING ENDOCARP OF AÇAÍ BERRY AS BIOSORBENT

### ABSTRACT

This study aimed to investigate the potential of the use of açai endocarp (*Euterpe oleracea* M.) as biosorbent in the removal of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> from aqueous monoelementar solutions. Thus, after the determination of initial concentrations of metals in biosorbent, the characterization of biosorbent by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy and the point of zero charge (pH<sub>PCZ</sub>) were performed. After this step, adsorption tests aiming to determine the ideal conditions of mass of adsorbent, pH of contaminant solution and contact time between adsorbent and adsorbate for the adsorption process were performed. The adsorption kinetics was evaluated by the models of pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion. By the obtained results were built the adsorption isotherms, which were linearized by the models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. Also comparative studies with active coal were performed. Besides, the capacity of desorption of adsorbents and the influence of temperature in the adsorption process were evaluated. Concentrations of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in the biosorbent material were not found. The structural characterization allowed to identify functional groups which indicates the presence of lignin and cellulose, and the morphological characterization indicate a lamelar structure, these trails indicate that the biosorbent present favorable characteristics for biosorption of the studied metallic ions. The studies in function of adsorbent mass of açai endocarp and pH of aqueous solutions, indicate, respectively, the use of 8, 20 and 12 g L<sup>-1</sup> of biosorbent mass, as well as ideal pH of 6.0, 5.0 and 4.0 for Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>. The ideal time for dynamic equilibrium was 60 min for the three metallic ions. With the application of the kinetic models suggest that the limiting step for adsorption of these metallic ions is chemisorption. The model which present the best fit for adsorption of Cd<sup>2+</sup> was Langmuir, indicating a monolayer adsorption. However, for Pb<sup>2+</sup>, the model which present the best fitting is Freundlich, which assumes a multilayer adsorption. The desorption values were low, indicating that, for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> the process of biosorption is spontaneous and endothermic. For Cr<sup>3+</sup> the process is not spontaneous and exothermic. In general, by the obtained results, it can be concluded that the use of endocarp of açai berry as biosorbent is an alternative for remediation of contaminated waters with Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>, once this material is natural with low cost and high availability.

**Key-words:** Biosorbent, ideal conditions, kinetic parameters, isotherms, use potentiality.

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os vários contaminantes de recursos hídricos os metais pesados formam uma classe de compostos perigosos, devido à disposição inadequada de resíduos industriais não tratados, sendo relatados como contaminantes prioritários, devido à sua mobilidade em águas superficiais ou subterrâneas, bem como, à sua toxicidade, tornando-se assim, grave problema ambiental e de saúde pública. A presença de cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr) e outros metais, têm efeito toxicológico na fisiologia humana, podendo causar várias doenças e distúrbios, bem como, em outros ecossistemas biológicos quando os níveis de tolerância são excedidos (WITEK-KROWIAK et al., 2011; BULGARIU e BULGARIU, 2012; KELLY-VARGAS et al., 2012).

Existem muitos métodos para remoção de contaminantes a partir de soluções aquosas, dentre os quais, o processo de adsorção. Configurando sistema sólido-líquido, esse processo pode ser considerado como método de separação, em que componentes da fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido com características adsorventes podendo assim, reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (XU et al., 2002).

O carvão ativado configura como um dos adsorvente mais utilizados, porém possui alto custo. A biossorção é um processo relativamente novo, que tem mostrado por meio de diversos estudos científicos, contribuição significativa para a remoção de contaminantes químicos (DEMIRBAS, 2008; FEBRIANTO et al., 2009; GONÇALVES Jr. et al, 2012; SUD et al., 2008). Logo, adsorventes utilizados comumente podem ser substituídos por biossorventes (WITEK-KROWIAK, 2012).

A biossorção representa a capacidade natural da biomassa para adsorver componentes dissolvidos, ou seja, para remover contaminantes ambientais a partir de soluções aquosas. Os principais requisitos a serem considerados na escolha de um biossorvente adequado são a capacidade de adsorção, de regeneração, parâmetros cinéticos e termodinâmicos, custo e disponibilidade do material adsorvente (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes tem sido investigada como estratégia de substituição aos adsorventes convencionais. Esses resíduos são compostos de biopolímeros, principalmente nas diversas formas de lignocelulose (lignina, celulose e hemicelulose), o que indica forte tendência para o seu uso como biossorventes na remoção de contaminantes ambientais (ALOMÁ et al., 2012).

As principais vantagens do uso destes resíduos são o baixo custo, a alta eficiência, a disponibilidade de obtenção da biomassa, o uso de recurso renovável, a regeneração do

biossorvente e a possibilidade de recuperação do metal, constituindo assim, tecnologia promissora (DEMIRBAS, 2008; FAROOQ et al., 2010; SUD et al., 2008).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi investigar a potencialidade do uso de caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como biossorvente na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  de soluções aquosas monoelementares fortificadas, visando simular a contaminação de corpos hídricos por tais metais. O estudo contemplou também a caracterização do material adsorvente por meio da morfologia superficial, da determinação dos grupos funcionais e do ponto de carga zero, bem como, a avaliação dos fatores cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção de íons metálicos, eluição e o comparativo com adsorvente comercial.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas experimentais deste estudo foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil.

### 2.1 Obtenção, preparação e caracterização do biossorvente

Os caroços de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), utilizados neste estudo como material biossorvente, foram obtidos no estado do Pará, especificamente, no município de Curionópolis, localizado na mesorregião do Sudeste Paraense. A preparação do material biossorvente consistiu primeiramente na secagem dos caroços de açaí em estufa (Biopar S36 BD) a  $65 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 48h. Em seguida, foi feita a trituração do material em moinho de facas, tipo Wiley (Marconi MA 048) e o peneiramento, compreendendo peneiras (Bertel) de 20 a 48 Mesh, visando à padronização das partículas. Ressalta-se que nenhuma modificação química foi feita no material para a condução dos testes experimentais.

Em termos de caracterização do biossorvente, foram investigadas características químicas, estruturais e morfológicas, além disso, determinou-se o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

Para a determinação das concentrações iniciais dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  no biossorvente *in natura*, bem como, potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) realizou-se a digestão nitroperclórica (AOAC, 2005)

de amostras do material bioissorvente, seguida pela determinação da concentração destes elementos por espectrometria de absorção atômica, com atomização por chama (FAAS), com o uso de curvas com padrões certificados para todos os metais (WELZ e SPERLING, 1999).

Para a caracterização estrutural, ou seja, para a determinação dos grupos funcionais presentes no bioissorvente, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IV), e para tal, foi utilizado o espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Também, foi feita a caracterização estrutural do bioissorvente submetido a condições de saturação, no intuito de verificar a ocorrência de alterações dos grupos funcionais. A morfologia da superfície do bioissorvente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo o microscópio de varredura utilizado o FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30kV. Estas determinações foram realizadas em parceria com o Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Quanto à caracterização das cargas na superfície do bioissorvente, denominada de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), a metodologia contemplou a adição de 50 mg do bioissorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ambos em concentração de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após 24 h de agitação em banho termostaticado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), a 25 °C e 200 rpm, os valores finais de pH foram obtidos, resultando, desta forma, em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, assim, considerou-se que, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (MIMURA et al., 2010).

## 2.2 Preparação das soluções aquosas fortificadas e condições experimentais

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , foram preparadas a partir de sais (Sigma-Aldrich®) de nitrato de cádmio [ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . P.A.  $\geq 99\%$ ], nitrato de chumbo [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  P.A.  $\geq 99\%$ ] e nitrato de cromo III [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  P.A.  $\geq 99\%$ ], respectivamente, utilizando-se para isso, água ultrapura tipo I (PURITECH).

Todos os testes de adsorção conduzidos neste trabalho foram realizados em triplicata e batelada, sendo que as concentrações dos íons metálicos estudados foram determinadas por FAAS (WELZ e SPERLING, 1999). Além disso, para a condução dos testes foram utilizados erlenmeyers de 125 mL e 50 mL de solução aquosa monoelementar fortificada.

### **2.3 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsorptivo**

Com a finalidade de obter as condições ideais para o processo de adsorção, foram realizados testes em função da massa do biossorvente e do pH das soluções aquosas monoelementares fortificadas com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

Para a realização destes testes foram utilizadas três condições de pH (4,0; 5,0 e 6,0) estabelecidas de acordo com a determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e com base na faixa normal de pH de águas naturais. O pH das soluções aquosas fortificadas foi ajustado utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ou ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Quanto à massa do biossorvente foram testadas quantidades crescentes, variando de 200 a 1200 mg.

Ainda, em termos de condições experimentais, manteve-se constante a velocidade de agitação (200 rpm), o tempo de agitação (1,5 h), a temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e a concentração dos íons metálicos nas soluções ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Após a condução dos testes de batelada, em banho termostaticado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo (Unifil) para separação do biossorvente e da solução líquida, sendo então realizada a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução. A partir dos resultados obtidos calculou-se a porcentagem de remoção conforme a Equação 1:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_{\text{eq}}}{C_0} 100 \right) \quad (1)$$

no qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente,  $C_{\text{eq}}$  é a concentração do íon em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração inicial do íon na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### **2.4 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção**

No intuito de determinar o tempo ideal para que ocorra o equilíbrio entre o biossorvente e íon metálico no processo de adsorção, foram realizados testes em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato. Para tal, foram utilizadas as melhores condições obtidas nos testes de adsorção referentes ao pH da solução aquosa fortificada e da massa do biossorvente.

Para a condução dos testes foram mantidas constantes a velocidade de agitação (200 rpm), a temperatura das soluções (25 °C) e a concentração dos íons metálicos nas soluções (10 mg L<sup>-1</sup>). O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os tempos de agitação utilizados compreenderam intervalos de 5 a 180 min, sendo que posteriormente, as soluções foram filtradas e realizou-se a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução.

A partir do valor obtido para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 2).

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V(2)$$

no qual:  $Q_{eq}$  é a quantidade de íon adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g),  $C_0$  corresponde a concentração inicial do íon na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $C_{eq}$  é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume de solução utilizado (L).

Ainda, para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, foram aplicados aos dados obtidos nos testes de tempo de contato adsorvente/adsorvato, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

## 2.5 Isotermas de adsorção

Para avaliação do efeito das concentrações iniciais dos íons metálicos Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> foram realizados testes em batelada com base nas melhores condições obtidas nos testes de adsorção referentes ao pH da solução aquosa fortificada e da massa do biossorvente, bem como, do tempo de contato. Para tal, manteve-se constante a velocidade de agitação (200 rpm) e a temperatura das soluções (25 °C). O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As concentrações iniciais dos íons metálicos utilizadas variaram de 5 a 200 mg L<sup>-1</sup>. Posteriormente, as soluções foram filtradas e realizou-se a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução.

Por meio das Equações 1 e 2 foram obtidas, respectivamente, as porcentagens de remoção dos íons metálicos (%R) e a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_{eq}$ ), sendo este último parâmetro utilizado para a obtenção das isotermas de adsorção, as quais foram

linearizadas por meio dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e *Dubnin-Radushkevich* (D-R).

## 2.6 Eluição

O processo de eluição foi realizado a partir das massas obtidas após os experimentos de batelada envolvendo as concentrações iniciais de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Assim, o material bioissorvente foi separado da solução aquosa monoelementar fortificada por meio de filtragem, sendo a massa lavada com água ultrapura e submetida à secagem em estufa (Biopar S36 BD) a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Após a secagem, a massa obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de HCl a  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ , permanecendo em agitação a 200 rpm, em banho termostaticado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), por 60 min a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após a determinação da concentração dos íons metálicos em solução, a porcentagem de eluição foi calculada pela Equação 3:

$$\%D = \left( \frac{C_{\text{eq}(\text{des})}}{C_{\text{eq}(\text{ads})}} \right) 100 \quad (3)$$

onde,  $C_{\text{eq}(\text{des})}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{\text{eq}(\text{ads})}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) referem-se as concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  desorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

## 2.7 Estudo comparativo entre o bioissorvente proposto e um adsorvente comercial

Visando comparar o potencial do bioissorvente (caroços de açaí), em termos de eficiência de remoção de íons metálicos, com o do adsorvente comercial (carvão ativado), foram realizados testes experimentais com o carvão ativado P. A. (Synth) em pó, utilizando as mesmas condições dos testes de isotermas de adsorção e eluição do bioissorvente. Destaca-se que, o carvão ativado é um adsorvente efetivo muito empregado comercialmente (IBRAHIM, 2010; DEBRASSI et al., 2011).

## 2.8 Estudo do efeito da temperatura no processo adsorptivo

Para verificar o efeito da temperatura no processo de adsorção foram testadas cinco condições, variando de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para tal, foram utilizadas soluções contendo  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e

Cr<sup>3+</sup> na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, mantendo-se constante o pH das soluções, a massa do biossorvente, a velocidade de agitação (200 rpm) e o tempo de contato entre o biossorvente e a solução aquosa monoelementar fortificada. Posteriormente, realizou-se a filtragem das soluções e a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução.

Com base nos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo. Para isso, calculou-se a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) por meio das Equações 4 e 5, respectivamente:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

no qual,  $K_d$  é a relação  $Q_{eq}/C_{eq}$ ,  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e  $T$  é a temperatura utilizada nos testes de adsorção (Kelvin), sendo os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtidos a partir da relação de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização do biossorvente

Os caroços de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), utilizados como material biossorvente foram caracterizados quimicamente, em termos de determinação de metais, estruturalmente, morfológicamente e ainda, quanto ao ponto de carga zero  $pH_{PCZ}$ .

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das determinações das concentrações de metais presentes no biossorvente, pode-se perceber que não foram detectadas concentrações dos íons metálicos Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, o que pode ser considerado normal, uma vez que as plantas dificilmente acumulam elementos tóxicos em suas estruturas reprodutivas (SHTANGEEVA et al., 2011). Quanto aos demais metais determinados, pode-se perceber que, em relação aos macronutrientes analisados, há uma maior concentração de Ca, já quanto aos micronutrientes foi detectado uma maior concentração de Mn.

Tabela 1. Determinação das concentrações iniciais de metais no bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

BIOSSORVENTE	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg <sup>-1</sup> -----			-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Caroço de açaí (20-48 mesh)	4,39	9,01	0,98	14,53	65,07	172,63	9,50	< 0,005	< 0,01	< 0,01

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

A caracterização por infravermelho (IV) possibilita a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do adsorvente, além disso, contribui para a compreensão do comportamento ou do mecanismo de remoção dos íons metálicos (BHATTI et al., 2010; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), considerando-se que a bioissorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na biomassa (DOS SANTOS et al., 2010).

Na Figura 1 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), sendo que, pode-se observar a presença das seguintes bandas: 3442, 2923, 1735, 1631, 1517, 1440, 1380, 1247, 771 e 667 cm<sup>-1</sup>.

Analisando-se a presença das bandas presentes no bioissorvente, pode-se considerar que a presença da banda larga e forte em 3342 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H, sendo que, esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila, presente em celulose, lignina, e água adsorvida na superfície do adsorvente (TARLEY e ARRUDA, 2004; STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A presença da banda em 2923 cm<sup>-1</sup> é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007). A banda em 1735 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona, presentes nas ligninas e na holocelulose (PASTORE et al., 2004). A presença das bandas 1631, 1517 e 1440 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao alongamento vibracional de ligações C-O de amidas e dos grupos carboxílicos (HAN et al., 2010). A banda em 1247 cm<sup>-1</sup> pode estar associada ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010). Ainda, bandas com comprimentos de onda menores que 800 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010), assim, as bandas em 771 e 667 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao alongamento vibracional da ligação C-N (SALEM e AWWAD, 2011).

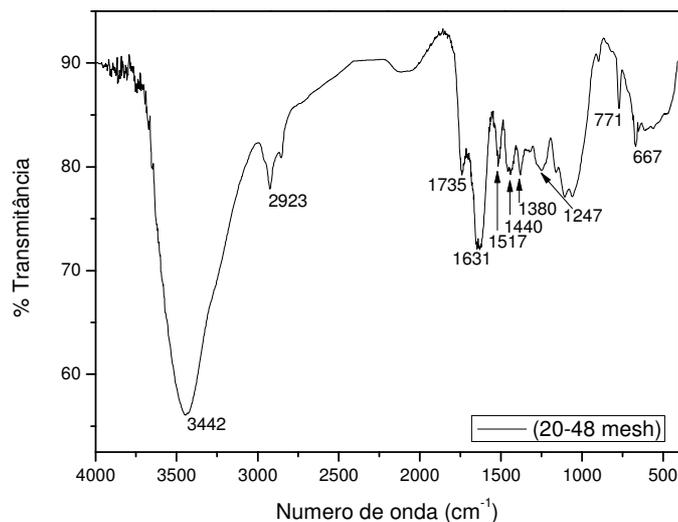


Figura 1. Espectros na região do infravermelho para o bioadsorvente caroço de açai (*Euterpe oleracea* Mart.)

De acordo com Sharma et al. (2006) e Pehlivan (2009), a adsorção de metais por resíduos vegetais, materiais naturais e coprodutos agronidustriais pode ser atribuída à presença de alguns grupos funcionais como a lignina, álcoois, grupos carboxílicos, proteínas e carboidratos, os quais contribuem para a adsorção de íons metálicos. Logo, por meio da análise da caracterização estrutural dos caroços de açai, pode-se constatar que esse material apresenta grupos funcionais como hidroxila, alcanos, carbonílicos, carboxílicos, amidas, indicando assim, a presença de celulose e lignina, os quais favorecem o processo de adsorção de íons metálicos. Ainda, a literatura aponta que o caroço de açai é um material rico em celulose e lignina (OLIVEIRA et al., 2002; PACHECO-PALENCIA et al., 2009; ROGÉZ, 2000), o que corrobora com os resultados obtidos.

Quanto à caracterização morfológica do bioadsorvente, na Figura 2 estão apresentadas as imagens por microscopia eletrônica de varredura em ampliação de 150 (a), 1200 (b) e 12000 (c) vezes. Analisando-se as imagens pode-se perceber que a superfície do bioadsorvente apresenta aspecto fibroso, irregular e significativos espaços vazios, ainda é possível identificar que a estrutura é lamelar, apresentando em sua superfície fissuras e poros, o que indica que este material apresenta condições favoráveis para a adsorção de íons metálicos.

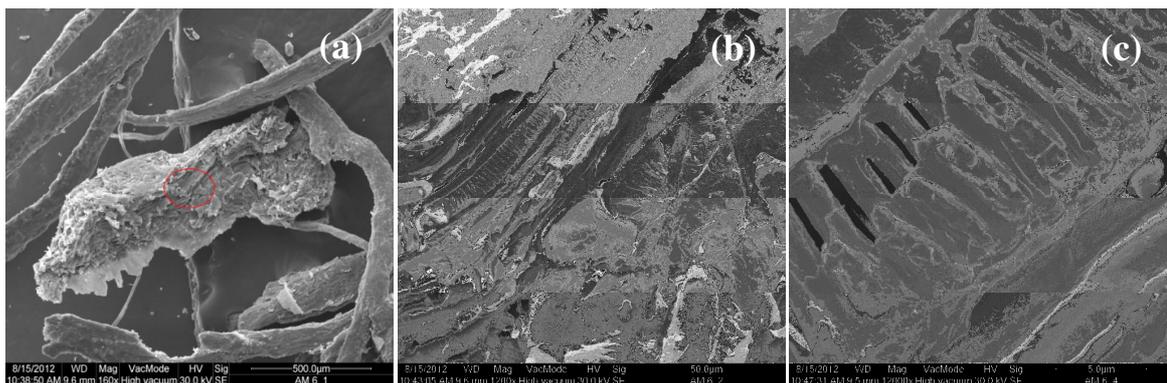


Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) em ampliação de 150 (a), 1200 (b) e 12000 (c) vezes

Ainda, em termos de caracterização do bioissorvente, a determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) torna-se importante para identificar o valor de pH em que a superfície do bioissorvente possui carga neutra. Mimura et al. (2010) considera que em soluções com pH abaixo do  $pH_{PCZ}$ , o adsorvente apresenta predominância de carga superficial positiva e em pH acima do  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial será negativa, favorecendo a adsorção de cátions.

Na Figura 3 pode-se visualizar os resultados obtidos em relação ao  $pH_{PCZ}$  do bioissorvente, sendo que, pode-se constatar que o valor do  $pH_{PCZ}$  é de 5,09, assim, a adsorção de cátions deve ser favorecida por valores de pH superiores a estes (TAGLIAFERRO et al., 2011).

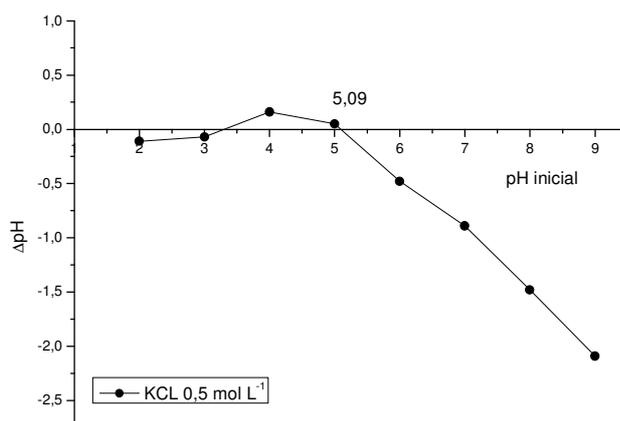


Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

O  $pH_{PCZ}$  é o valor onde a superfície do sólido em questão possui equilíbrio entre cargas positivas e negativas, ou seja, apresenta superfície neutra. Consequentemente, para

situações de pH abaixo do  $pH_{PCZ}$  ocorrerá a predominância de cargas superficiais positivas na superfície dos biossorventes devido a protonação desta, de modo que quando o pH da solução se encontrar acima do  $pH_{PCZ}$ , as cargas superficiais predominantes serão negativas, favorecendo a adsorção de cátions (MIMURA et al., 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011).

### **3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsorativo**

Na Figura 4 são apresentados os resultados dos estudos em função da massa do biossorvente caroço de açaí e do pH das soluções aquosas monoelementares fortificadas na remoção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ .

Como pode ser observado, para o  $Cd^{2+}$  (Figura 4a), a porcentagem de remoção foi maior em condição de pH 6,0, apresentando valor médio de 90%, sendo desta forma este o pH escolhido para os testes posteriores. Resultados semelhantes foram obtidos em estudos utilizando os biossorventes torta de sementes de *Crambe abyssinica* (RUBIO et al, 2013), trigo (FAROOQ et al., 2011) e algas (LIU et al., 2009). Observou-se também que, à medida que o pH das soluções aumentou, conseqüentemente, houve aumento da eficiência de remoção. Segundo Blázquez et al. (2005), com o aumento do pH da solução, ocorre diminuição da presença dos íons  $H_3O^+$  na mesma, os quais competem diretamente com o  $Cd^{2+}$  pelos sítios de adsorção livres. Comportamento semelhante foi observado em estudo realizado por Strey et al., (2013) utilizando casca de *Pinus ellioti* como biossorvente.

Quanto à massa do biossorvente, no estudo do  $Cd^{2+}$ , optou-se pela utilização de 400 mg, o que equivale à utilização de 8 g de biossorvente por litro de solução aquosa, visto que com o aumento da massa a porcentagem de remoção não foi significativamente variável. Resultados semelhantes foram obtidos utilizando como biossorvente torta de sementes de *Crambe abyssinica* (RUBIO et al, 2013), torta de sementes de *Moringa oleifera* (MENEGHEL et al., 2013) e casca de *Pinus ellioti* (STREY et al., 2013).

O aumento na quantidade removida com a massa do biossorvente pode ser atribuído ao incremento da área superficial do material utilizado e conseqüente aumento no número de sítios disponíveis de adsorção (VAGHETTI et al., 2009). Assim, a elevação demasiada na quantidade do adsorvente pode promover decréscimo na adsorção dos íons por grama de adsorvente ( $Q_{eq}$ ) e este efeito ocorre devido à redução na área superficial total do biossorvente em função da formação de agregados durante o processo (KUMAR e PORKODI, 2007). Por

consequência, muitos sítios ativos permanecem vazios devido a menor utilização da capacidade de adsorção do material (MONTANHER et al., 2005).

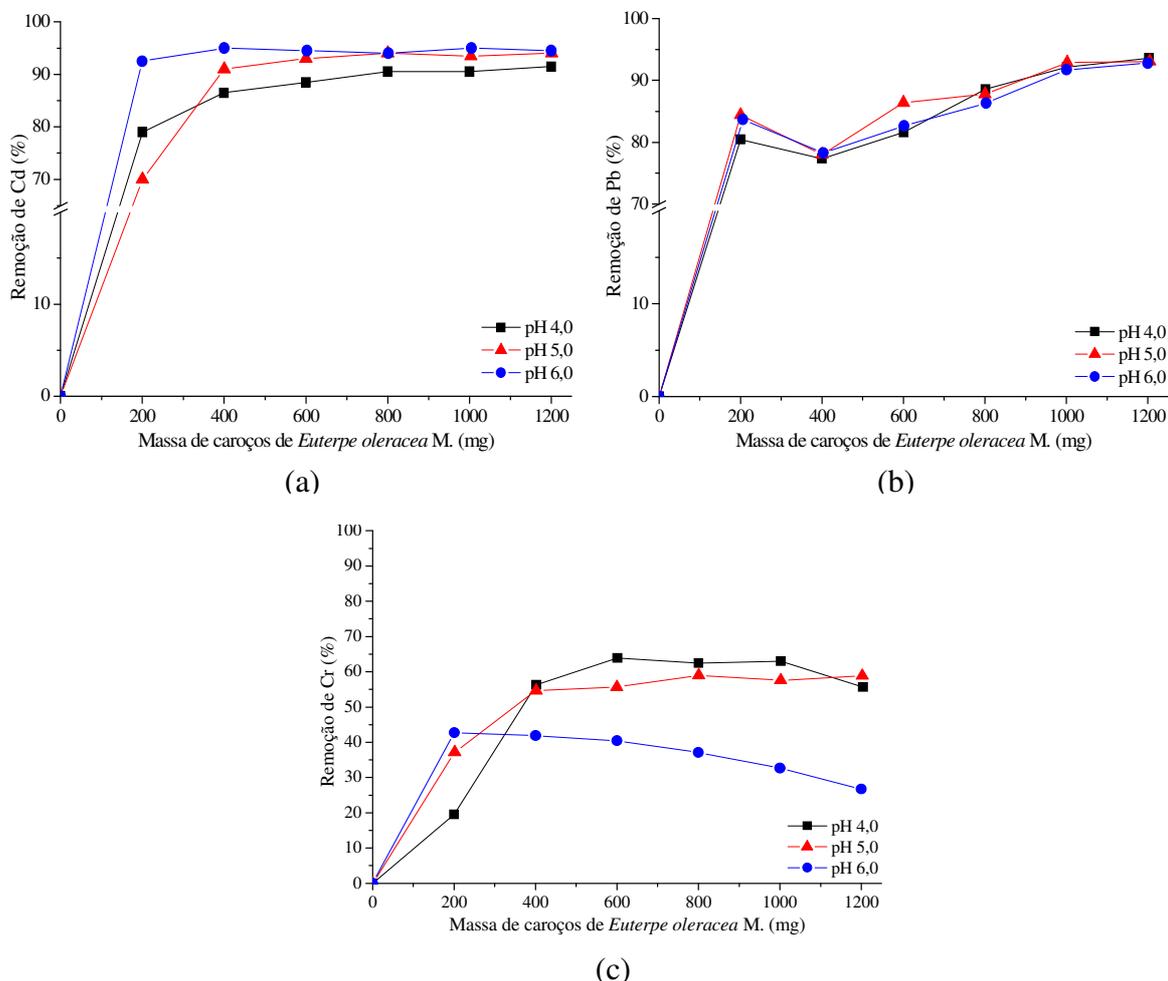


Figura 4. Efeito da massa adsorvente e do pH da solução na % de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b) e  $\text{Cr}^{3+}$  (c) para o bioadsorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

No caso do  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 4b), a porcentagem de remoção foi semelhante para as condições de pH estudadas, porém optou-se pelo pH 5,0 para a realização de estudos posteriores, uma vez que, considerou-se o fato de que em valores de pH superiores a este, o Pb pode precipitar ou se complexar em outras formas, influenciando no processo adsorptivo. Em diferentes condições de pH, o Pb pode se apresentar de formas químicas distintas. Em soluções aquosas com  $\text{pH} < 6$ , os íons de Pb podem se apresentar como  $\text{Pb}^{2+}$  e/ou  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ , ao passo que a formação de produtos de hidrólise do  $\text{Pb}^{2+}$  ocorre em condições de  $\text{pH} > 6,0$ , o que pode levar à sua polimerização (REDDY et al., 2010). No que se refere à massa ideal do bioadsorvente em termos de remoção do  $\text{Pb}^{2+}$ , optou-se pela utilização de 1000 mg, o equivalente a 20 g de bioadsorvente por litro de solução fortificada.

Para o  $\text{Cr}^{3+}$  (Figura 4c), observou-se variação na porcentagem de remoção para as condições de pH estudadas, sendo assim, para a realização de estudos posteriores optou-se pelo pH 4,0, em função da obtenção de maior porcentagem remoção. De acordo com Mallick et al. (2006), a retenção do Cr na superfície do bioissorvente não é favorável em valores de pH maiores que 6,0 devido a complexação dos ânions ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ ) a serem adsorvidos visto que na superfície do adsorvente predominam  $\text{OH}^-$ . Em termos de massa, optou-se pela utilização de 600mg, o equivalente a 12 g de bioissorvente por litro de solução fortificada.

### 3.3 Influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato por meio da cinética de adsorção

Os resultados da quantidade dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  adsorvida por unidade de massa do bioissorvente caroço de açaí em função do tempo são ilustrados na Figura 5.

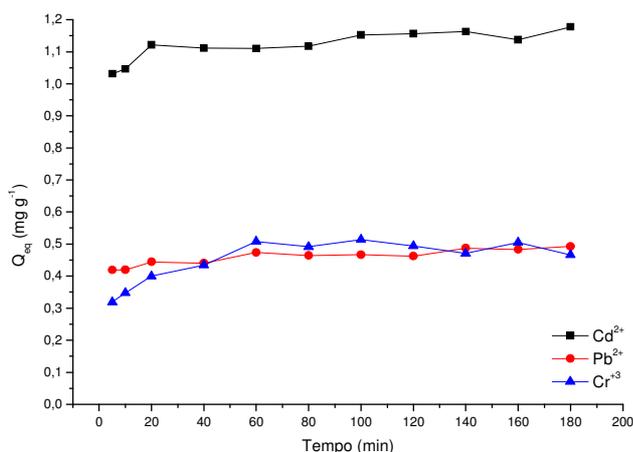


Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

Analisando-se os resultados, pode-se perceber que inicialmente ocorre aumento na adsorção com o decorrer do tempo, porém depois de 60 min, ocorre pouca variação, assim, o sistema tende ao equilíbrio dinâmico, o que indica uma rápida capacidade de adsorção. Resultados semelhantes são apontados na literatura, com tempo de contato de 60 min para a adsorção de íons metálicos por bioissorventes (RUBIO et al., 2013, SCHWANTES et al., 2013).

De acordo com Witek-Krowiak et al. (2011), cinéticas típicas de adsorção exibem rápida remoção inicial dos metais em solução seguidas por processo mais lento. Esse fato

pode ser observado na Figura 5, na qual maior taxa de adsorção ocorre nos minutos iniciais e, após isso, passa a se estabilizar gradualmente. A maioria dos sítios ativos do adsorvente encontram-se inicialmente disponíveis e, à medida em que estes são ocupados, as moléculas presentes em solução são mais dificilmente adsorvidas, devido às forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no sólido e aquelas remanescentes na solução (IBRAHIM, 2010).

Para possibilitar melhor compreensão da cinética de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram aplicados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os resultados obtidos mediante a aplicação destes modelos são apresentados na Figura 6 e na Tabela 2 .

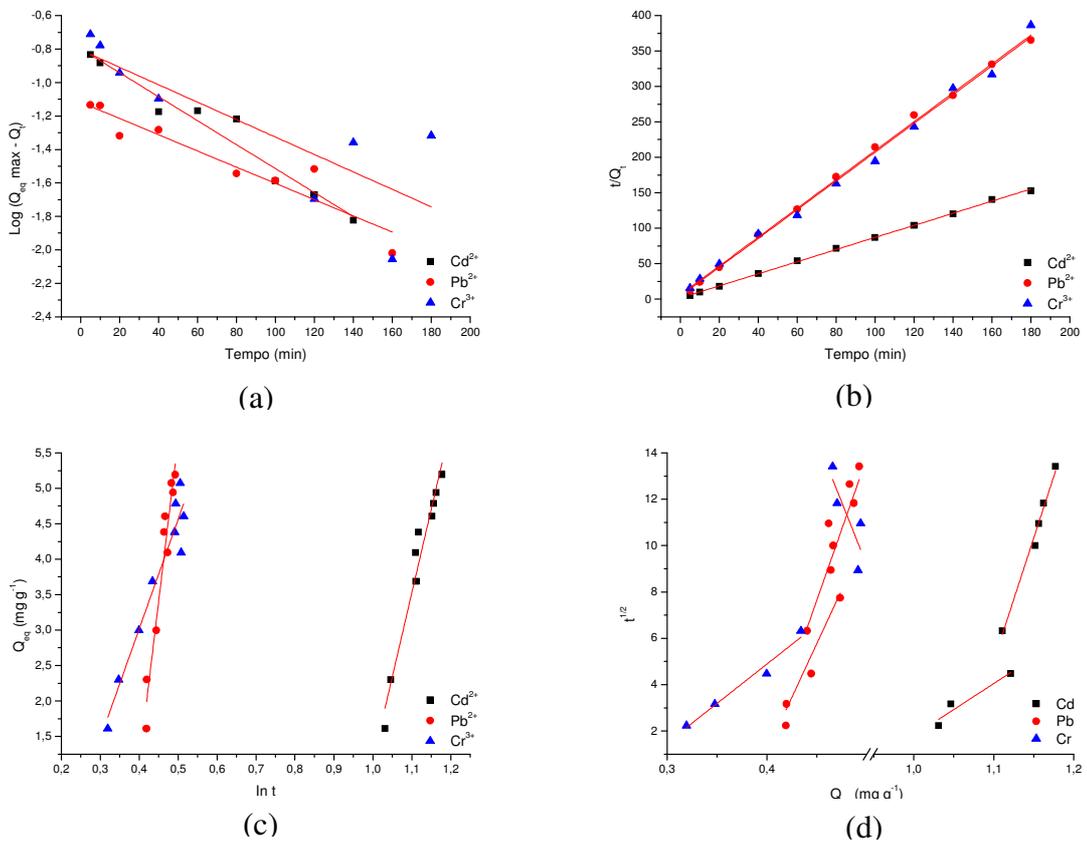


Figura 6. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich(c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  para o biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula

	-----Pseudoprimeira ordem-----			-----Pseudossegunda ordem-----		
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_{\text{eq}}$ (cal.) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$Q_{\text{eq}}$ (cal.) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
$\text{Cd}^{2+}$	-0,017	0,159	0,948	0,488	1,170	0,999
$\text{Pb}^{2+}$	-0,011	0,076	0,876	0,692	0,491	0,998
$\text{Cr}^{3+}$	-0,012	0,157	0,622	0,926	0,493	0,994
	-----Elovich-----					
	$A$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	$B$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_{\text{eq}}$ (exp.) ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
$\text{Cd}^{2+}$	-22,438	23,605	0,957	1,120		
$\text{Pb}^{2+}$	-17,155	45,683	0,933	0,459		
$\text{Cr}^{3+}$	-3,175	15,475	0,927	0,450		
	-----Difusão intrapartícula-----					
	$K_{\text{id}}$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )		$C_i$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		$R^2$	
	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B
$\text{Cd}^{2+}$	111,524	20,657	22,460	105,952	0,865	0,984
$\text{Pb}^{2+}$	40,719	36,000	92,815	109,299	0,789	0,689
$\text{Cr}^{3+}$	68,145	8,715	34,005	118,463	0,960	0,784

$K_1$ : constante de velocidade de primeira ordem;  $Q_{\text{eq}}$ : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio;  $K_2$ : constante de velocidade de pseudossegunda ordem;  $A$ : constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial;  $B$ : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $K_{\text{id}}$ : constante de difusão intrapartícula;  $C_i$ : sugere a espessura do efeito da camada limite.

De acordo com Frebianto et al., (2009) para a interpretação dos parâmetros cinéticos é necessário considerar o melhor ajuste dos valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), bem como, a proximidade dos valores da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_{\text{eq}}$  calc) com os valores obtidos experimentalmente ( $Q_{\text{eq}}$  exp).

Assim, analisando-se os resultados (Tabela 2), pode-se perceber que o modelo de pseudoprimeira ordem, o qual indica predominância da fisiossorção, não se aplica, uma vez que, para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente, os valores de  $R^2$  (0,948; 0,876; 0,622) não configuram como os de melhor ajuste, além disso, não há proximidade entre os valores de  $Q_{\text{eq}}$  calc (0,159; 0,076; 0,157) e  $Q_{\text{eq}}$  exp (1,120; 0,459; 0,450). De acordo com Farooq et al. (2011), o modelo de pseudoprimeira ordem não apresenta ajuste para a grande maioria dos sistemas de bioissorção, acarretando em baixa aplicabilidade deste em estudos cinéticos.

Já os resultados de  $R^2$  (0,999; 0,998; 0,994) e a proximidade entre os valores de  $Q_{\text{eq}}$  calc (1,170; 0,491; 0,493) e  $Q_{\text{eq}}$  exp (1,120; 0,459; 0,450) obtidos no modelo de pseudossegunda ordem são satisfatórios, indicando o caráter químico do processo de adsorção

(HO e McKAY, 1999) para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente, sobre o bioissorvente caroço de açaí, o que sugere que o comportamento cinético contempla toda a faixa de tempo do processo de adsorção (AKSU, 2001). Resultados semelhantes foram obtidos em estudos envolvendo bioissorventes como torta de sementes de *Crambe abyssinica* (RUBIO et al, 2013), torta de sementes de *Moringa oleifera* (MENEGHEL et al., 2013) e casca de *Pinus ellioti* (STREY et al., 2013).

Com relação ao modelo de Elovich pode-se constatar que tal modelo explica de maneira parcial o comportamento do processo de bioissorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , uma vez que os valores de  $R^2$  são maiores que 0,90 (0,957; 0,933; 0,927). Tal resultado confirma os dados obtidos pelo modelo de pseudosseugunda ordem, indicando comportamento de quimiossorção, além de sugerir que a etapa limitante do processo é a difusão de moléculas (LIU e LIU, 2008). Ainda, Hossain et al. (2012) consideram que valores de  $R^2$  da ordem de 0,914 a 0,970 configuram ajustes moderados, não podendo Elovich ser considerado satisfatório na explicação do fenômeno adsorptivo observado.

Ainda, em termos de cinética, observando-se os resultados obtidos pelo modelo de difusão intrapartícula (Tabela 2), pode-se perceber que para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ocorre diminuição nos valores de  $K_{id}$  relacionados à primeira e segunda retas, o que indica que a taxa de difusão é mais baixa na fase posterior, principalmente pela redução da disponibilidade de sítios ativos para a adsorção destes íons metálicos. Além disso, pode-se observar que os valores de  $C_i$  para ambas as retas são diferentes de zero, logo, matematicamente considera-se que tais retas não passam sobre a origem dos eixos, assim, constata-se que o modelo de difusão não é a etapa limitante no processo cinético, o que sugere que a adsorção na superfície é significativa e que os poros adsorptivos estão na superfície do material (CARVALHO et al., 2010; GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011; HAN et al., 2010). Já, para o caso do  $\text{Cr}^{3+}$ , apesar de ocorrer aumento dos valores de  $K_{id}$ , os valores de  $C_i$  para ambas as retas são diferentes de zero, desta forma, pode-se perceber que o modelo de difusão também não representa etapa limitante no processo.

### 3.4 Isotermas de adsorção

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos referentes à influência das concentrações iniciais dos íons metálicos em solução aquosa monoelementar fortificada na eficiência de remoção pelo bioissorvente caroço de açaí e pelo adsorvente carvão ativado.

Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo bioissorvente caroço de açaí (BCA) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes ( $C_0$ )

Íon metálico	Adsorvente	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )									
		5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
		% Remoção									
$\text{Cd}^{2+}$	BCA	86,00	79,78	70,00	61,48	56,32	49,56	45,09	43,17	37,43	34,17
	CA	98,18	99,36	99,51	99,34	99,31	99,13	98,95	98,96	98,92	98,98
$\text{Pb}^{2+}$	BCA	91,11	94,56	93,87	93,80	95,14	94,82	94,11	94,32	93,32	90,69
	CA	99,59	99,80	99,89	99,88	99,90	99,89	99,89	99,91	99,90	99,90
$\text{Cr}^{3+}$	BCA	66,66	31,81	19,94	17,11	15,93	13,52	11,14	9,22	7,24	4,38
	CA	99,80	99,73	99,25	98,80	97,33	94,41	89,87	86,08	82,87	88,08

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3, pode-se perceber que, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , em baixas concentrações (5 a 20 mg L<sup>-1</sup>) ocorreram as maiores porcentagens de remoção, com 86 e 79% e 66 e 32%, respectivamente. Porém, conforme ocorreu o aumento na concentração inicial destes íons em solução, conseqüentemente ocorreu diminuição na eficiência de remoção do bioissorvente, culminando, respectivamente, com porcentagens de remoção de 34 e 4,38% para a maior concentração inicial utilizada (200 mg L<sup>-1</sup>).

Singha e Das (2011) afirmam que a diminuição na eficiência de remoção com o aumento da concentração inicial dos íons metálicos em solução pode ser explicada baseando-se no fato de que, em baixas concentrações, os íons metálicos em solução reagem com os sítios de adsorção livres, facilitando desta forma, a remoção. Porém, com o aumento da concentração mais íons permanecem em solução devido à saturação dos sítios ativos de adsorção.

Quanto aos resultados obtidos para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , pode-se perceber que o bioissorvente caroço de açaí propiciou altas porcentagens de remoção, ou seja, superiores a 90%, independente do aumento da concentração da solução. Tal resultado pode ser explicado pela maior eletronegatividade deste íon (1,85) em comparação aos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (1,52 e 1,6). Sag et al. (2002) afirma que quanto maior a eletronegatividade maior será a interação para o processo de adsorção. Além disso, o íon  $\text{Pb}^{2+}$  apresenta raio iônico hidratado de 4,01, enquanto que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  apresentam valores de 4,26 e 4,61, respectivamente, o que de acordo com Srivastava et al., (2008) favorece uma maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente, resultando em uma maior capacidade de adsorção.

Para as concentrações estudadas (5 a 200 mg L<sup>-1</sup>) a menor concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  remanescente na solução foram, respectivamente, de 0,70, 0,44 e 1,67 mg L<sup>-1</sup>. Comparando-se estes valores com os valores máximos permitidos pela legislação brasileira em termos de potabilidade de água e padrão de lançamento de efluentes, estabelecidos pela Portaria n° 2914/2011 do Ministério da Saúde e pelas Resoluções CONAMA n° 357/2005 e

430/2011 (BRASIL, 2011a; BRASIL, 2005; BRASIL, 2011b), pode-se constatar que, somente o Pb apresentou concentração aceitável quanto ao permitido para lançamento de efluentes, segundo Resolução CONAMA 430/2011.

Em termos comparativos, a eficiência média de remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente, pelo bioissorvente caroço de açaí foi de 56,30; 93,47 e 19,69%, já para o carvão ativado obteve-se eficiência média de 99,06; 99,85 e 93,62%. Porém, é interessante destacar que, o bioissorvente utilizado constitui material natural, de baixo custo e de alta disponibilidade, enquanto que o carvão ativado constitui material resultante de modificações químicas, as quais resultam em um alto custo de produção do mesmo.

Há relatos da utilização de caroços de açaí como adsorvente, porém, em ambos os casos, ocorreu modificação química. Em estudo realizado por Cruz Jr. (2010) os caroços de açaí, utilizados como adsorvente, foram modificados quimicamente com solução de clorato de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), sendo que, os resultados revelaram taxas de remoção para os metais analisados (Cu, Cd, Cr e Ni) superiores a 80%. Já em estudo recente realizado por Pereira e Rodrigues Jr. (2013), os caroços de açaí foram transformados em carvão ativado, sendo o mesmo, ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH), visando verificar sua eficiência como adsorvente no tratamento de água para consumo humano. Os resultados deste estudo indicaram eficiência do uso do carvão no tratamento de água. Porém, cabe ressaltar que, apesar dos resultados favoráveis obtidos nestes estudos, foram feitas modificações químicas nos caroços de açaí, o que, conseqüentemente, representará custos adicionais ao uso do adsorvente.

No intuito de se obter uma melhor compreensão sobre o processo de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo bioissorvente caroço de açaí e pelo carvão ativado, torna-se importante analisar as isotermas de equilíbrio, as quais são apresentadas na Figura 7. De acordo com Witek-Krowiak et al., (2011) as isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente relacionada à concentração da solução em equilíbrio dinâmico.

De acordo com o comportamento que apresentam as isotermas de adsorção podem ser classificadas em classes e subgrupos conforme proposto por Giles et al., (1960). Assim, analisando-se a Figura 7 (a) pode-se perceber que as isotermas para a bioissorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo caroço de açaí apresentam comportamento convexo, típico de isotermas da classe “L” (de Langmuir), as quais apresentam curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, com altas capacidades de remoção nas concentrações mais baixas e tendendo ao equilíbrio nas concentrações

superiores. Já, para o carvão ativado (Figura 7b), este comportamento foi observado apenas para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , sendo que, as taxas de adsorção para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram extremamente elevadas em todas as concentrações. No caso do  $\text{Pb}^{2+}$ , a porcentagem de remoção pelo carvão ativado apresentou valores altos, atingindo 100% para algumas concentrações iniciais, logo a isoterma de adsorção (Figura 7b) apresentou valores nulos de  $C_{eq}$  e, portanto, não pode ser enquadrada em nenhuma classificação.

Montanher et al., (2005) afirmam que as isotermas de equilíbrio que apresentam formas convexas são as mais favoráveis, uma vez que, demonstram que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, além disso, a tendência ao equilíbrio pode indicar a saturação dos sítios ativos no adsorvente, permitindo obter a capacidade máxima de adsorção por meio de modelos matemáticos, como o de Langmuir.

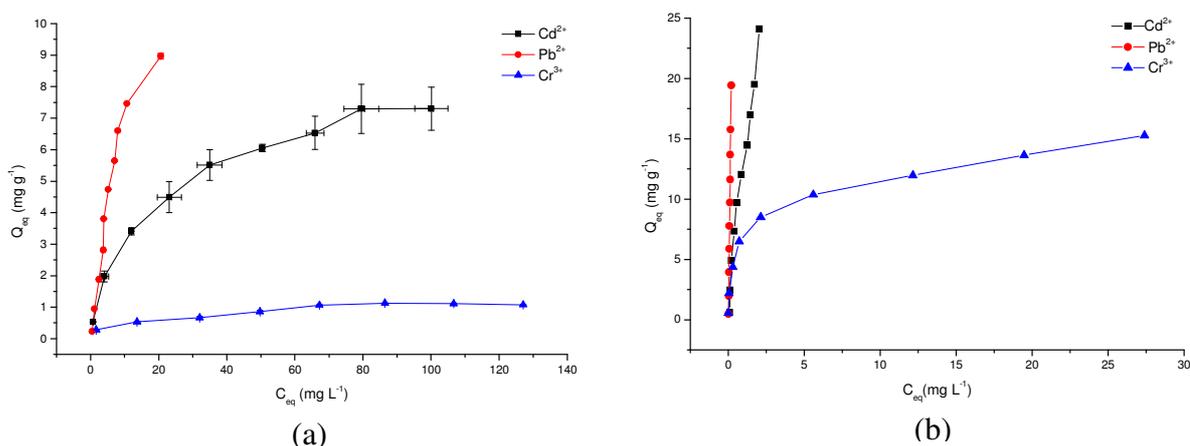


Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre o bioadsorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) (a) e carvão ativado (b)

Na Figura 8 são ilustradas as linearizações obtidas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  utilizando o bioadsorvente caroço de açaí e o carvão ativado.

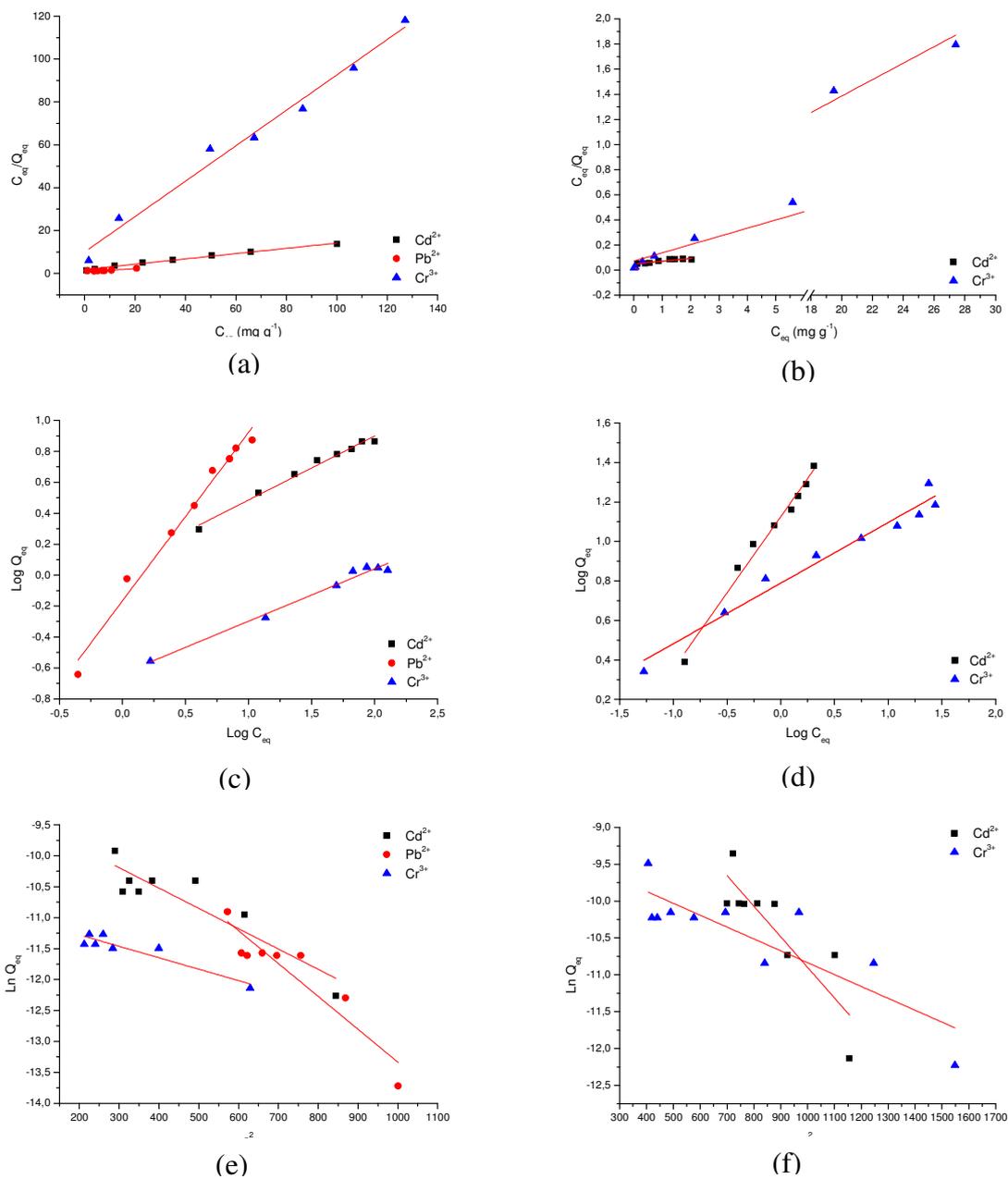


Figura 8. Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente caroço de açai (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f) na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção para o bioissorvente caroço de açai e para o carvão ativado na adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e para o carvão ativado na adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$

Parâmetros	----- Caroço de açaí -----			---- Carvão ativado ----	
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$
<i>Langmuir</i>					
$Q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8,130	16,173	1,211	45,998	15,047
b ou $K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,226	0,055	8,274	0,001	0,006
$R_L$	0,022	0,084	0,001	0,822	0,478
$R^2$	0,990	0,825	0,981	0,830	0,985
<i>Freundlich</i>					
$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	1,181	0,682	0,231	13,352	6,152
$N$	2,418	1,918	2,951	1,296	3,256
$R^2$	0,984	0,981	0,979	0,982	0,964
<i>Dubinin-Radushkevich</i>					
$Q_d$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	12,328	9,704	16,440	10,976	17,623
$R^2$	0,798	0,841	0,838	0,728	0,702

$Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): capacidade máxima de adsorção;  $K_L$  ou  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato;  $R_L$ : constante de Langmuir;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $K_f$  ( $\text{mg}^{-1}\text{g}$ ): relacionado com a capacidade de adsorção;  $n$ : relacionado com a heterogeneidade do sólido;  $Q_d$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ): capacidade máxima de adsorção;  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ): energia média de sorção.

Em relação à bioissorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre o caroço de açaí, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir, apresentando, respectivamente, um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,990 e 0,981. Segundo Fávere et al., (2010) e Gonçalves Jr. et al., (2010) o modelo de Langmuir propõe que os sítios de adsorção são todos de mesma energia e que a adsorção ocorre em monocamadas. Já em termos do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich ( $R^2 = 0,981$ ), o qual infere que o equilíbrio ocorre em superfícies heterogêneas e, por esta razão, assume que a adsorção ocorre em sistema de multicamadas (FÁVERE et al., 2010). Ainda, quanto à adsorção pelo carvão ativado, pode-se perceber que para os íon  $\text{Cd}^{2+}$  o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich ( $R^2 = 0,982$  e  $0,979$ ), já para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir ( $R^2 = 0,985$ ). No caso do íon  $\text{Pb}^{2+}$  não foi possível obter-se linearizações para nenhum dos modelos matemáticos estudados, em função das altas porcentagens de adsorção.

Analisando-se os parâmetros de Langmuir, pode-se constatar que, os valores da quantidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ), para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , se mostraram superiores para o carvão ativado (Tabela 4).

Para o parâmetro b ou  $K_L$ , constante de equilíbrio de Langmuir, que expressa afinidade entre o sorvente e o sorvato (SHENG et al., 2004), pode-se constatar que os valores foram

superiores para o bioissorvente quanto aos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em relação ao carvão ativado. Desta forma, pode-se concluir que a afinidade entre o bioissorvente e os íons metálicos estudados é maior se comparada a do carvão ativado, o que indica que no processo de adsorção estes íons mantêm-se intimamente ligados aos sítios de adsorção do bioissorvente.

Ainda, analisando-se os valores de  $R_L$ , pode-se afirmar que, nas condições em que foram desenvolvidos os testes de adsorção, o processo adsorptivo se mostrou favorável para todos os casos, uma vez que tais valores ficaram entre '0' e '1' (LIN e JUANG, 2002).

Na linearização por Freundlich, o parâmetro  $n$  indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente, e quando os valores de  $n$  se apresentam acima de 1, há forte indício da presença de sítios altamente energéticos, sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais (SÓDRE, 2001). Logo, este comportamento de alta interação energética e alta reatividade pode ser observado (Tabela 4) para todos os íons metálicos estudados, tanto para o bioissorvente, quanto para o carvão ativado.

Em relação ao modelo matemático de D-R, deve-se considerar que, a energia média de sorção ( $E$ ), ou seja, a energia envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente, define se a adsorção é de caráter físico ou químico (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Assim, valores de  $E$  entre 1 e 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  indicam adsorção física enquanto que, valores acima de 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  indicam natureza química do processo adsorptivo (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÀVERE et al., 2010). Desta forma, observando os valores de  $E$  (Tabela 4), pode-se concluir que, para todos os íons metálicos estudados e tanto para o bioissorvente, quanto para o carvão ativado, a natureza do processo adsorptivo é química.

### **3.5 Caracterização estrutural do bioissorvente após o processo de adsorção**

A caracterização dos grupos funcionais presentes na estrutura do bioissorvente saturado com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (após o processo de bioissorção) por espectrometria de IR (Figura 9b), indicou que não ocorreram modificações nos grupos funcionais do bioissorvente, revelando que, ainda há presença das bandas presentes no material antes do processo de bioissorção (Figura 9a), as quais representam grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose. Pode-se perceber (Figura 9b) que ocorreu um decréscimo na intensidade das vibrações devido às reações químicas relacionadas ao processo de adsorção (DING et al., 2012).

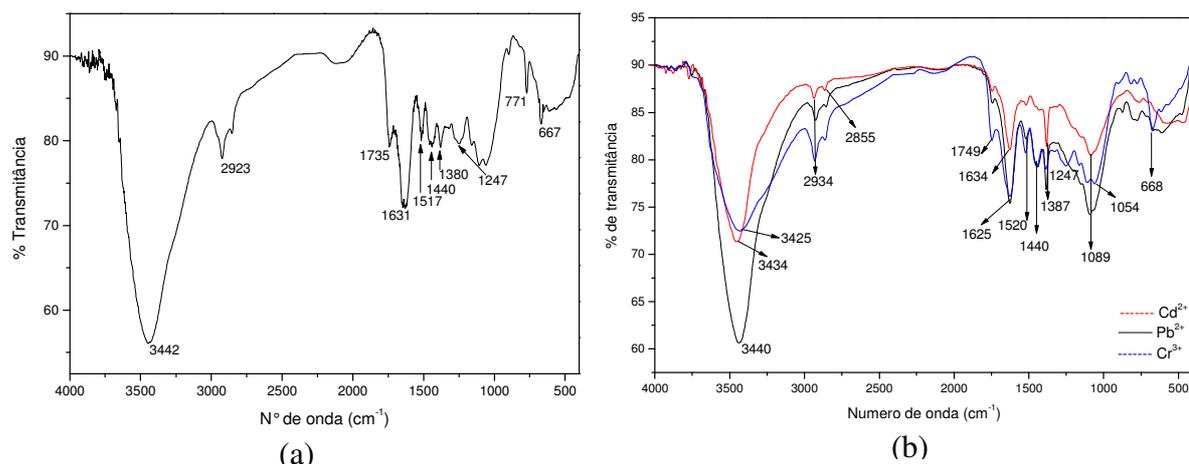


Figura 9. Espectros na região do infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo bioadsorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

### 3.6 Eluição

De acordo com Mimura et al., (2010), a eluição é um processo inverso ao de adsorção, correspondendo assim, a retirada dos metais dos sítios de ligação da superfície do material adsorvente onde, ao diminuir o pH e assim, aumentar a concentração de íons  $\text{H}^+$  na solução, espera-se que estes possam substituir os cátions adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica.

Na Tabela 5 são apresentadas as porcentagens médias de adsorção e eluição obtidas para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo bioadsorvente caroço de açaí (BCA) e pelo carvão ativado (CA).

Tabela 5. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelo bioadsorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e pelo carvão ativado.

Adsorvente	-----% Adsorção-----			-----% Eluição-----		
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$
BCA	56,30	93,47	19,69	44,5	45,47	1,12
CA	99,06	99,85	93,62	79,59	66,57	7,32

Analisando-se os resultados de eluição de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  do bioissorvente e do carvão ativado, pode-se constatar que, a taxa de eluição foi baixa, principalmente para o bioissorvente, o qual apresentou 44,5; 45,47 e 1,12%, respectivamente. Tais resultados sugerem que a adsorção destes íons metálicos pelo bioissorvente é de natureza química, pois, de acordo com Namasivayam et al., (1998), baixas taxas de eluição indicam que o íon metálico está fortemente ligado aos sítios ativos do adsorvente por meio de ligações químicas.

Logo, neste caso, a reutilização destes materiais adsorventes para novos processos adsorvivos não torna-se uma prática viável, surgindo assim a possibilidade de utilização de concentrações diferentes para a solução de HCl, ou ainda, novas soluções regenerantes como o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ou o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para possibilitar melhores resultados de eluição (SEKHAR et al., 2004).

Ainda, ressalta-se que, mediante aos resultados obtidos e considerando a alta disponibilidade e o baixo custo do material bioissorvente utilizado, a melhor destinação para tal material após o processo de bioissorção é a incineração, o que segundo Park et al., (2010), torna-se viável quando o material utilizado para o processo adsorvivo apresenta baixo custo e alta disponibilidade.

### **3.7 Termodinâmica de adsorção**

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção, sendo que, neste caso, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) está relacionada à espontaneidade do processo, a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia ( $\Delta S$ ) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (SARI et al., 2007, GONÇALVES et al, 2008).

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros termodinâmicos para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Observando-se os valores de  $Q_{eq}$  obtidos nos ensaios com diferentes temperaturas, pode-se perceber que, para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , houve aumento gradual na quantidade adsorvida por unidade de bioissorvente, o que demonstra a influência da temperatura no processo de bioissorção destes íons metálicos. Resultados semelhantes foram obtidos por Meneguel et al., (2013), Rubio et al., (2013) e Strey et al., (2013). Já para o  $\text{Pb}^{2+}$ , percebe-se que com o aumento da temperatura, houve diminuição na quantidade adsorvida por unidade de adsorvente, o que demonstra que a temperatura não influencia o processo de bioissorção deste íon metálico.

Tabela 6. Valores de  $Q_{eq}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$   $Cr^{3+}$  sobre o bioissorvente caroço de açai (*Euterpe oleracea* Mart.)

Íons metálicos	Temperatura (°C)	$Q_{eq}$	Parâmetros Termodinâmicos			$R^2$
			$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	
$Cd^{2+}$	15	3,013	-0,003			0,996
	25	3,441	-0,003			
	35	3,522	-0,004	0,008	0,011	
	45	3,553	-0,004			
	55	3,675	-0,004			
$Pb^{2+}$	15	2,221	-0,010			0,917
	25	2,074	-0,010			
	35	2,044	-0,010	0,005	0,034	
	45	2,035	-0,011			
	55	2,032	-0,011			
$Cr^{3+}$	15	0,519	0,013			0,963
	25	0,552	0,014			
	35	0,580	0,014	-6,679	0,046	
	45	0,594	0,015			
	55	0,597	0,015			

$Q_{eq}$ : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ );  $\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs ( $kJ\ mol^{-1}$ );  $\Delta H$ : variação da entalpia ( $J\ mol^{-1}$ );  $\Delta S$ : variação da entropia ( $J\ mol^{-1}$ ).

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 6, pode-se perceber que para os íons metálicos  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  os valores de  $\Delta G$  são negativos, o que indica que o processo de bioissorção destes íons é espontâneo e favorável, sendo que ainda, quanto mais negativos forem estes valores, mais energeticamente favorável e espontâneo é o processo (DEBRASSI et al., 2011; FAROOQ et al., 2011). Já, para o íon  $Cr^{3+}$ , os valores de  $\Delta G$  são positivos, e tendem a aumentar com o aumento da temperatura, indicando que houve absorção de energia para formação de produtos, de forma que a reação não é espontânea (BONELLI et al., 2001).

Pode-se perceber também, que os valores de  $\Delta H$  são positivos para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , indicando desta forma, a natureza endotérmica do processo (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). Porém, para o íon  $Cr^{3+}$ , o valor de  $\Delta H$  é negativo, o que indica a natureza exotérmica do processo (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Ainda, o valor positivo de  $\Delta S$ , para os íons  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ , sugere um aumento na desordem na interface sólido-líquido, indicando um aumento da aleatoriedade, o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons metálicos (SINGHA e DAS, 2011).

Apesar dos valores obtidos para a entalpia serem inferiores a  $40\ kJ\ mol^{-1}$ , caracterizando processo de adsorção física (DOS SANTOS et al., 2011), o melhor ajuste obtido pelo modelo de pseudosegunda ordem, os valores do parâmetro energia média de

sorção (E) e as baixas porcentagens de eluição, obtidos para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , indicam a predominância da natureza química do processo de biossorção.

#### 4 CONCLUSÕES

A caracterização estrutural do biossorvente permitiu identificar grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose, e a caracterização morfológica, indicou estrutura lamelar, assim, por apresentar tais características, o biossorvente apresenta condições favoráveis para a adsorção dos íons metálicos estudados.

As condições ideais do processo adsorptivo para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente, são de: pH de solução de 6,0, 5,0 e 4,0, a utilização de 8, 20 e 12 g L<sup>-1</sup> de biossorvente em solução e tempo de contato de 60 min.

Por meio dos parâmetros cinéticos avaliados, constatou-se que, o biossorvente segue o comportamento descrito pelo modelo matemático de pseudosegunda ordem, o que indica o caráter químico do processo de biossorção.

Quanto às isotermas de adsorção, o modelo que representou o melhor ajuste para a biossorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foi o de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas. Já, em termos do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, o qual assume que a adsorção ocorre em sistema de multicamadas. Ainda, nas condições deste estudo, as capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir foram, respectivamente, para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , de 8,13; 16,18 e 1,22 mg g<sup>-1</sup>.

As baixas porcentagens de eluição obtidas indicam que o HCl não se apresentou como um bom agente de eluição.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , o processo de biossorção é espontâneo e endotérmico. Para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , o processo não é espontâneo e apresenta natureza exotérmica.

De maneira geral, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que, a utilização de caroço de açaí como biossorvente é uma alternativa para remediação de águas contaminadas com  $\text{Pb}^{2+}$ , uma vez que este material é natural, de baixo custo e de alta disponibilidade.

## REFERÊNCIAS

- ALOMÁ, I. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.43, p.275-281, 2012.
- AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285–294, 2001.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.
- BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.
- BHATTI, H. et al. Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass. **Korean Journal of Chemistry Engineering**, v. 27, n.1, p. 218-227, 2010.
- BLÁZQUEZ, G. et al. Removal of cadmium íons with olive stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2649-2654, 2005.
- BONELLI, P. R. et al. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 15-22, 2001.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, Brasília, DF, 2011a, 8p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011b, 33p.
- BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. **Bioresource Technology**, v.103, p.489-493, 2012.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, p. 358-363, 2010.
- CRUZ JR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região Amazônica**. Curitiba, 2010. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados de O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificado. **Química Nova**, v.34, n.5, p.764-770, 2011.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p.220-229, 2008.

DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L.; YANG, X. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v.114, n. 1 p. 20-25, (2012).

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, 2010.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, p. 457-465, 2011.

FAROOQ, U. et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v.101, p.5043-5053, 2010.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

GONÇALVES JR, A. C. et al. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum Technology**, v.34, n.1, p.79-87, 2012.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p.39-58, 2011.

HAN, R. et al.. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140 – 1149, 2010.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOSSAIN, M. A. et al. Molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation. **Journal of Botany**, 37p., 2012.

IBRAHIM, M. N. M. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1-3, p.377-385, 2010.

KELLY-VARGAS, K. et al. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. **Physics and Chemistry of the Earth**, v.37, p.26-29, 2012.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K., Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n.1-2, p. 214–226, 2007.

LIN, S. H.; JUANG R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 3, p. 315–326, 2002.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229–242, 2008.

LIU, Y. et al. Biosorption of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 931–938, 2009.

MALLICK, S.; DASH, S. S.; PARIDA, K. M. Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from  $NH_3 - SO_2$  leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 419 – 425, 2006.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, p. 1383-1396, 2013.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 207-211, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77-79, 1998.

OLIVEIRA, M. S. P. et al. **Cultivo do açaizeiro para produção de frutos**. Pará: Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, n. 26, 2002. 18p.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; DUNCAN, C. E.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial acai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1199-1205, 2009.

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Bioresource Technology**, v.15, p.86-102, 2010.

PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**, v.93, n.1, p.37-42, 2004.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.1203-1208, 2009.

PEREIRA, E. N.; RODRIGUES JR., V. C. **Carvão do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para o consumo**. Relatório Prêmio Jovem Cientista 2013. Disponível em: [http://estatico.cnpq.br/portal/premios/2013/pjc/imagens/publicacoes/ganhadores/EnsinoMedio/1Lugar\\_1671\\_Edivan\\_Nascimento\\_Pereira.pdf](http://estatico.cnpq.br/portal/premios/2013/pjc/imagens/publicacoes/ganhadores/EnsinoMedio/1Lugar_1671_Edivan_Nascimento_Pereira.pdf). Acesso em: 16 dez. 2013.

REDDY, D. H. et al. Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetics studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 831-838, 2010.

ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação**. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.

ROMERO-GONZALEZ, J. et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343–347, 2005.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science and Technology**, v. 68, p. 227-233, 2013.

SAG, Y.; AKEAEL, B.; KUTSAL, T. Ternary biosorption equilibria of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II), on *Rhizopus arrhizus*. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 279-309, 2002.

SALEM, N. M.; AWWAD, A. M. Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. **Journal of Saudi Chemical Society**, p. 1-8, 2011.

SARI, A. et al. Biosorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 37, p. 151-158, 2007.

SCHWANTES, D. et al. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: Helena

Bártolo; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, p. 417-422, 2013.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, n. 1-4, p. 37-45, 2004.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v.97, n.2, p.299–305, 2006.

SHENG P. X. et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, n. 1, p. 131-141, 2004.

SHTANGEEVA, I.; STEINNES, E.; LIERHAGEN, S. Macronutrients and trace elements in rye and wheat: Similarities and differences in uptake and relationships between elements. **Environmental and Experimental Botany**, v.70, p.259–265, 2011.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 221–232, 2011.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 1269-1280, 2008.

STREY, L. et al. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: Helena Bártolo; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, p. 433-436, 2013.

STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224p.

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

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TARLEY, C. R. T; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using Rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 1, p. 270-280, 2009.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.4, p.958-969, 2010.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**, 2.ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 941p.

WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu<sup>2+</sup> ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, v.192, p.13-20, 2012.

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

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous materials**, v.92, n.3, p.275-287, 2002.

## CAPÍTULO III – ARTIGO II – ESTUDOS DE CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu(II) E Zn(II) UTILIZANDO CAROÇO DE AÇAÍ

### RESUMO

Este estudo teve como objetivo investigar a potencialidade do uso de caroço de açaí (*Euterpe oleracea* M.) como bioissorvente na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de soluções aquosas monoelementares. Assim, após a determinação das concentrações iniciais de metais no bioissorvente, a caracterização do bioissorvente por meio de espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), foram realizados testes de adsorção objetivando determinar as condições ideais de massa de adsorvente, pH da solução e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato para o processo de adsorção. A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A partir dos resultados obtidos, foram construídas as isotermas de adsorção, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich. Ainda, foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado. Além disso, foram avaliadas a capacidade de eluição dos adsorventes e a influência da temperatura no processo de adsorção. A caracterização estrutural permitiu identificar grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose, e a caracterização morfológica, indicou uma estrutura lamelar, assim, por apresentar tais características, o bioissorvente apresenta condições favoráveis para a adsorção dos íons metálicos estudados. Os estudos em função da massa do bioissorvente caroço de açaí e do pH das soluções aquosas indicaram a utilização de  $8 \text{ g L}^{-1}$  (massa do bioissorvente por volume de solução), bem como, o pH ideal de 4,0 para os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . O tempo de equilíbrio dinâmico ideal foi de 60 min para os dois íons metálicos estudados. Com a aplicação dos modelos cinéticos sugere-se que o principal passo limitante para a adsorção destes íons metálicos pode ser a quimiossorção. Quanto às isotermas de adsorção, o modelo que representou o melhor ajuste para a bioissorção foi o de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas. Os valores de eluição foram baixos, indicando uma forte interação dos metais com a superfície do adsorvente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de bioissorção é espontâneo e endotérmico. De maneira geral, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que, a utilização de caroço de açaí como bioissorvente é uma alternativa para remediação de águas contaminadas com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , uma vez que este material é natural, de baixo custo e de alta disponibilidade.

**Palavras-chave:** processo de bioissorção, parâmetros cinéticos, isotermas, parâmetros termodinâmicos, potencialidade de uso.

## CHAPTER III – ARTICLE II – STUDIES OF KINETICS, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS OF BIOSORPTION OF METALIC IONS Cu(II) AND Zn(II) USING ENDOCARP OF AÇAÍ BERRY

### ABSTRACT

This study aimed to investigate the potential of the use of endocarp of açai berry (*Euterpe oleracea* M.) as biosorbent in the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from aqueous monoelementar solutions. This way, after the determination of the initial concentrations of the metals in the biosorbent material, the characterization by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) were performed. Besides, adsorption tests aiming to determine the optimal conditions for adsorbent mass, pH solution and contact time between adsorbent/adsorbate were performed. The kinetics of adsorption was evaluated by the mathematical models of pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion. By the obtained results were built adsorption isotherms which were linearized by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. Also were performed comparative tests with active coal. The capacity of desorption of adsorbents and the temperature influence in the adsorption process were evaluated. The structure characterization allowed to identify functional groups which indicate the presence of lignin and cellulose, and the morphological characterization indicates a lamellar structure, in this way presenting favorable conditions for adsorption of metallic ions. The studies in function of adsorbent mass and pH of aqueous solutions indicate the use of  $8 \text{ g L}^{-1}$  of adsorbent mass, as well of ideal pH of 4.0 for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . The ideal time dynamic equilibrium was 60 min for both metallic ions. The application of the kinetic models suggests that the limiting step for adsorption of metallic ions may be chemisorption. The model which presented best fitting for adsorption isotherms was langmuir, indicating monolayer adsorption. The values of desorption were low, indicating a strong interaction of the metals in the adsorbent surface. The thermodynamic parameters indicate that the process of biosorption is spontaneous and endothermic. In general, by the obtained results, it can be concluded that the use of endocarp of açai berry is an alternative for remediation of contaminated waters with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , once that this adsorbent material is natural, with low cost and high availability.

Key-words: Biosorption process, kinetic parameters, isotherms, thermodynamic parameters, use potentiality.

## 1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados, dentre os vários contaminantes de recursos hídricos existentes, têm recebido atenção considerável, uma vez que são elementos tóxicos e contaminantes não biodegradáveis liberados no ambiente aquático como resultado principalmente, de atividades industriais e agrícolas (PINO e TOREM, 2011). Estes elementos, mesmo que em baixas concentrações, representam ameaça significativa para o meio ambiente e para a saúde pública (GAUTAM et al., 2014). Desta forma, a água, como consequência da intensa poluição e contaminação, passa a depender cada vez mais de novas tecnologias para poder ser utilizada ou reutilizada como recurso (MIMURA et al., 2010).

Muitos métodos têm sido utilizados para remoção de íons metálicos de soluções aquosas, como a coagulação, floculação, troca iônica, separação por membranas e precipitação química, porém as principais desvantagens destes métodos são o alto custo e as limitações técnicas. Assim, é crescente o interesse no desenvolvimento de tecnologias alternativas, de baixo custo e alta eficiência, logo, neste cenário, a biossorção configura como tecnologia emergente, competitiva e sustentável (ABDEL-ATY et al., 2013; BERMÚDEZ et al., 2012; CHAISUWAN et al., 2011).

O termo biossorção é utilizado para descrever um método que utiliza materiais de origem biológica, os biossorventes, para remoção de íons metálicos de soluções aquosas (GADD, 2009). O processo de biossorção envolve uma fase sólida, constituída pelo biossorvente e uma fase líquida, constituída pelo solvente, normalmente a água, contendo uma espécie dissolvida a ser adsorvida, o sorbato (RONDA et al., 2013).

De acordo com Martín-Lara et al., (2013) resíduos agroindustriais são freqüentemente utilizados como biossorventes para remoção de íons metálicos de soluções aquosas monoelementares. As principais vantagens do uso de resíduos agroindustriais como biossorventes em relação aos adsorventes convencionais são a alta disponibilidade e o baixo custo, uma vez que são utilizados resíduos com baixo ou mesmo nenhum valor econômico (GHAEDI et al., 2013; GORGIEVSKI et al., 2013). Ainda, Mimura et al., (2010) afirma que o emprego de biossorventes torna-se mais relevante quando são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo do volume produzido se tornam grave problema ambiental.

O açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palmeira tropical, nativa do Brasil, ocorrendo na região Norte e Nordeste, tendo seu potencial mercadológico representado principalmente pelo suco extraído do fruto (BENTES-GAMA et al., 2005; NASCIMENTO et

al., 2010), porém no processamento agroindustrial deste fruto é gerada grande quantidade de resíduo, pois cerca de 80% do volume total do fruto é constituído pelo caroço de açaí (PACHECO-PALENCIA et al., 2009), assim a utilização deste resíduo como bioissorvente configura como alternativa sustentável.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi investigar a potencialidade do uso de caroço de açaí como bioissorvente na remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de soluções aquosas monoelementares fortificadas, visando simular a contaminação de corpos hídricos por estes íons metálicos. O estudo contemplou também a caracterização do material adsorvente por meio da morfologia superficial, da determinação dos grupos funcionais e do ponto de carga zero, bem como, a avaliação dos fatores cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção de íons metálicos, eluição e o comparativo com um adsorvente comercial.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

Para a realização deste estudo as etapas experimentais foram conduzidas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil.

### **2.1 Obtenção, preparação e caracterização do bioissorvente**

O material bioissorvente (caroços de açaí), utilizado neste estudo, foi obtido no estado do Pará, no município de Curionópolis, o qual localiza-se na mesorregião do Sudeste Paraense.

Primeiramente, para preparar o material bioissorvente, os caroços de açaí foram secos em estufa (Biopar S36 BD) a  $65 \pm 2$  °C durante 48 h. Em seguida, foi feita a trituração dos caroços de açaí em moinho de facas, tipo Wiley (Marconi MA 048) e o peneiramento, compreendendo peneiras (Bertel) de 20 a 48 Mesh, visando à padronização das partículas. Ainda, em termos de preparação, destaca-se que nenhuma modificação química foi feita no material bioissorvente para a condução dos testes experimentais.

Em termos de caracterização do bioissorvente, foram investigadas características químicas, estruturais e morfológicas, além disso, determinou-se o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

Para a determinação das concentrações iniciais dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  no biossorvente *in natura*, bem como, potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb) e Cromo (Cr) realizou-se a digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) de amostras do material biossorvente, seguida pela determinação da concentração destes elementos por espectrometria de absorção atômica, com atomização por chama (FAAS), com o uso de curvas com padrões certificados para todos os metais (WELZ e SPERLING, 1999).

Para a determinação dos grupos funcionais presentes no biossorvente foram feitas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IV), e para tal, foi utilizado o espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr. No intuito de verificar a ocorrência de alterações dos grupos funcionais foi feita a caracterização estrutural do biossorvente submetido a condições de saturação. A morfologia da superfície do biossorvente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo o microscópio de varredura utilizado o FEI Quanta 200, operando em voltagem de  $30\text{ kV}$ . Estas determinações foram realizadas em parceria com o Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

A metodologia para determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) contemplou a adição de  $50\text{ mg}$  do biossorvente em  $50\text{ mL}$  de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  em valores de pH inicial variando de  $2,0$  à  $9,0$ , os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ambos em concentração de  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Após  $24\text{ h}$  de agitação em banho termostatizado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), a  $25^\circ\text{C}$  e  $200\text{ rpm}$ , os valores finais de pH foram obtidos, resultando, desta forma, em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, assim, considerou-se que, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (MIMURA et al., 2010).

## **2.2 Preparação das soluções aquosas fortificadas e condições experimentais**

As soluções monoelementares fortificadas com os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , foram preparadas a partir de sais (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) de nitrato de cobre [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  P.A.  $\geq 99\%$ ] e nitrato de zinco [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A.  $\geq 99\%$ ], respectivamente, utilizando-se para isso, água ultrapura tipo I (PURITECH).

Todos os testes de adsorção conduzidos neste estudo foram realizados em triplicata e batelada, sendo que as concentrações dos íons metálicos estudados foram determinadas por FAAS (WELZ e SPERLING, 1999). Além disso, para a condução dos testes foram utilizados erlenmeyers de 125 mL e 50 mL de solução aquosa monoelementar fortificada.

### **2.3 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsortivo**

Para a realização dos testes em função da massa do bioadsorvente e do pH das soluções aquosas monoelementares fortificadas com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , foram utilizadas três condições de pH (4,0; 5,0 e 6,0) estabelecidas de acordo com a determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e com base na faixa normal de pH de águas naturais. O pH das soluções aquosas fortificadas foi ajustado utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ou ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Quanto à massa do bioadsorvente foram testadas seis quantidades (200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 mg).

Ainda, em termos de condições experimentais, manteve-se constante a velocidade de agitação (200 rpm), o tempo de agitação (1,5 h), a temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e a concentração dos íons metálicos nas soluções ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Após a condução dos testes de batelada, em banho termostaticado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo (Unifil) para separação do bioadsorvente e da solução líquida, sendo então realizada a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução. A partir dos resultados obtidos calculou-se a porcentagem de remoção conforme a Equação 1:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_{\text{eq}}}{C_0} 100 \right) \quad (1)$$

no qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente,  $C_{\text{eq}}$  é a concentração do íon em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração inicial do íon na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

## 2.4 Estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e cinética de adsorção

Nos testes em que se avaliou o efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato foram utilizadas as melhores condições obtidas nos testes de adsorção referentes ao pH da solução aquosa fortificada e da massa do biossorvente. Os tempos de agitação utilizados foram 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180, sendo que posteriormente, as soluções foram filtradas e realizou-se a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução.

Para a condução destes testes foram mantidas constantes a velocidade de agitação (200 rpm), a temperatura das soluções (25°C) e a concentração dos íons metálicos nas soluções (10 mg L<sup>-1</sup>). O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

A partir do valor obtido para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 2).

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V(2)$$

no qual:  $Q_{eq}$  é a quantidade de íon adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g),  $C_0$  corresponde a concentração inicial do íon na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $C_{eq}$  é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume de solução utilizado (L).

Ainda, para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, foram aplicados aos dados obtidos nos testes de tempo de contato adsorvente/adsorvato, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

## 2.5 Isotermas de adsorção

Para avaliação do efeito das concentrações iniciais dos íons metálicos Cu<sup>2+</sup>, e Zn<sup>2+</sup> foram realizados testes em batelada com base nas melhores condições obtidas nos testes de adsorção referentes ao pH da solução aquosa fortificada e da massa do biossorvente, bem como, do tempo de contato. As concentrações iniciais destes íons metálicos foram de 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L<sup>-1</sup>.

Para a condução dos testes, manteve-se constante a velocidade de agitação (200 rpm) e a temperatura das soluções (25 °C). O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, as soluções foram filtradas e realizou-se a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução.

Por meio das Equações 1 e 2 foram obtidas, respectivamente, as porcentagens de remoção dos íons metálicos (%R) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q<sub>eq</sub>), sendo este último parâmetro utilizado para a obtenção das isothermas de adsorção, as quais foram linearizadas por meio dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e *Dubnin-Radushkevich* (D-R).

## 2.6 Eluição

O processo de eluição foi realizado a partir das massas obtidas após os experimentos de batelada envolvendo as concentrações iniciais de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Assim, o material bioissorvente foi separado da solução aquosa monoelementar fortificada por meio de filtragem, sendo a massa lavada com água ultrapura e submetida à secagem em estufa (Biopar S36 BD) a 60 °C ± 2 °C por 24 h. Após a secagem, a massa obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup>, permanecendo em agitação a 200 rpm, em banho termostaticado tipo Dubnoff (Marconi MA 035), por 60 min a 25 °C.

Após a determinação da concentração dos íons metálicos em solução, a porcentagem de eluição foi calculada pela Equação 3:

$$\%D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) 100 \quad (3)$$

onde, C<sub>eq(des)</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>eq(ads)</sub> (mg L<sup>-1</sup>) referem-se as concentrações de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> desorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

## 2.7 Estudo comparativo entre o bioissorvente proposto e um adsorvente comercial

Visando comparar o potencial do bioissorvente (caroços de açaí), em termos de eficiência de remoção de íons metálicos, com o do adsorvente comercial (carvão ativado), foram realizados testes experimentais com o carvão ativado P. A. (Synth) em pó, utilizando as mesmas condições dos testes de isothermas de adsorção e eluição do bioissorvente. Destaca-se

que, o carvão ativado é um adsorvente efetivo muito empregado comercialmente (IBRAHIM, 2010; DEBRASSI et al., 2011).

## 2.8 Estudo do efeito da temperatura no processo adsorptivo

Para verificar o efeito da temperatura no processo de adsorção foram testadas cinco condições: 15, 25, 35, 45 e 55 °C.

Para a condução dos testes foram utilizadas soluções contendo  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , mantendo-se constante o pH das soluções, a massa do biossorvente, a velocidade de agitação (200 rpm) e o tempo de contato entre o biossorvente e a solução aquosa monoelementar fortificada. Posteriormente, realizou-se a filtragem das soluções e a determinação das concentrações dos íons metálicos na solução.

Com base nos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo. Para isso, calculou-se a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) por meio das Equações 4 e 5, respectivamente:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

no qual,  $K_d$  é a relação  $Q_{eq}/C_{eq}$ ,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura utilizada nos testes de adsorção (Kelvin), sendo os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtidos a partir da relação de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do biossorvente

O material biossorvente (caroços de açai) foi caracterizado quimicamente, em termos de determinação de metais, estruturalmente, morfológicamente e ainda, quanto ao ponto de carga zero  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .

Os resultados das determinações das concentrações de metais presentes no biossorvente são apresentados na Tabela 1. Analisando-se os resultados relativos a Cu e Zn pode-se perceber que foram detectadas concentrações destes íons metálicos, 14,53 mg kg<sup>-1</sup> e 9,50 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Quanto aos demais metais determinados, pode-se perceber que não foram detectadas concentrações dos íons metálicos Cd, Pb e Cr. Além disso, quanto aos macronutrientes analisados, há maior concentração de Ca, já quanto aos micronutrientes foi detectado maior concentração de Mn. Trindade et al., (2012) destaca que a variação na concentração de elementos químicos de determinada cultura pode estar relacionada com a origem geográfica, o uso de fertilizantes, as condições climáticas e de solo e as características das plantas.

Tabela 1. Determinação das concentrações iniciais de metais no biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

BIOSSORVENTE	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr
	-----g kg <sup>-1</sup> -----			-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Caroço de açaí (20-48 mesh)	4,39	9,01	0,98	14,53	65,07	172,63	9,50	< 0,005	< 0,01	< 0,01

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

A caracterização por infravermelho (IV) tem como finalidade avaliar os principais grupos funcionais presentes na estrutura do material adsorvente e que estão envolvidos no processo de adsorção (ARAÚJO et al., 2010). De acordo com Pavia et al., (2010) o espectro de infravermelho determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho, possibilitando assim, verificar a intensidade de adsorção de acordo com o número de onda.

Na Figura 1 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para o biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), sendo que, pode-se observar a presença das seguintes bandas: 3442, 2923, 1735, 1631, 1517, 1440, 1380, 1247, 771 e 667 cm<sup>-1</sup>.

Analisando-se a presença das bandas presentes no biossorvente, pode-se considerar que a presença da banda larga e forte em 3342 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H, sendo que, esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila, presente em celulose, lignina, e água adsorvida na superfície do adsorvente (TARLEY e ARRUDA, 2004; STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). A presença da banda em 2923 cm<sup>-1</sup> é referente ao alongamento vibracional de ligações C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007). A banda em

1735  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona, presentes nas ligninas e na holocelulose (PASTORE et al., 2004). A presença das bandas 1631, 1517 e 1440  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento vibracional de ligações C-O de amidas e dos grupos carboxílicos (HAN et al., 2010). A banda em 1247  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010). Ainda, bandas com comprimentos de onda menores que 800  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010), assim, as bandas em 771 e 667  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao alongamento vibracional da ligação C-N (SALEM e AWWAD, 2011).

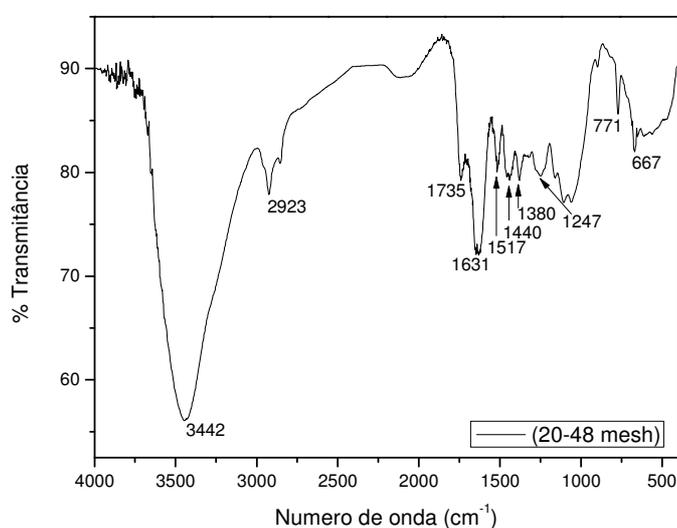


Figura 1. Espectros na região do infravermelho para o bioadsorvente caroço de açai (*Euterpe oleracea* Mart.)

De acordo com Sharma et al. (2006) e Pehlivan (2009), a adsorção de metais por resíduos vegetais, materiais naturais e coprodutos agronidustrais pode ser atribuída à presença de alguns grupos funcionais como a lignina, álcoois, grupos carboxílicos, proteínas e carboidratos, os quais contribuem para a adsorção de íons metálicos. Logo, por meio da análise da caracterização estrutural dos caroços de açai, pode-se constatar que esse material apresenta grupos funcionais como hidroxila, alcanos, carbonílicos, carboxílicos, amidas, indicando assim, a presença de celulose e lignina, os quais favorecem o processo de adsorção de íons metálicos. Ainda, a literatura aponta que o caroço de açai é um material rico em celulose e lignina (OLIVEIRA et al., 2002; PACHECO-PALENCIA et al., 2009; ROGÉZ, 2000), o que corrobora com os resultados obtidos.

De acordo com Dedavid et al., (2007), o MEV é considerado um instrumento versátil para a análise de características microestruturais de materiais sólidos, podendo fornecer

informações sobre a morfologia destes materiais com uma alta capacidade de resolução e aparência tridimensional da imagem das amostras. Na Figura 2 estão apresentadas as imagens por microscopia eletrônica de varredura em ampliação de 150 (a), 1200 (b) e 12000 (c) vezes.

Analisando-se as imagens pode-se perceber que a superfície do bioissorvente apresenta aspecto fibroso, irregular e significativos espaços vazios, ainda é possível identificar que a estrutura é lamelar, apresentando em sua superfície fissuras e poros, o que indica que este material apresenta condições favoráveis para a adsorção de íons metálicos.

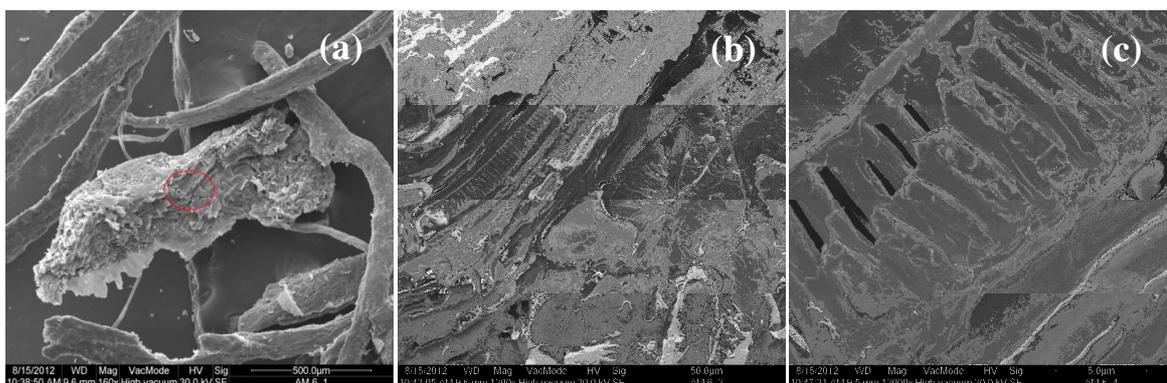


Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura do bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) em ampliação de 150 (a), 1200 (b) e 12000 (c) vezes

Ainda, em termos de caracterização do bioissorvente, a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) torna-se importante para identificar o valor de pH em que a superfície do bioissorvente possui carga neutra. Mimura et al. (2010) considera que em soluções com pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o adsorvente apresenta predominância de carga superficial positiva e em pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial será negativa, favorecendo a adsorção de cátions.

O resultado obtido em relação ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do bioissorvente (Figura 3) indica que o pH correspondente ao ponto de equivalência entre cargas positivas e negativas para o bioissorvente é de 5,09, assim, a adsorção de cátions deve ser favorecida por valores de pH superiores a estes (TAGLIAFERRO et al., 2011).

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o valor onde a superfície do sólido em questão possui equilíbrio entre cargas positivas e negativas, ou seja, apresenta superfície neutra. Consequentemente, para situações de pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  ocorrerá a predominância de cargas superficiais positivas na superfície dos bioissorventes devido a protonação desta, de modo que quando o pH da solução se encontrar acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , as cargas superficiais predominantes serão negativas, favorecendo a adsorção de cátions (MIMURA et al., 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011).

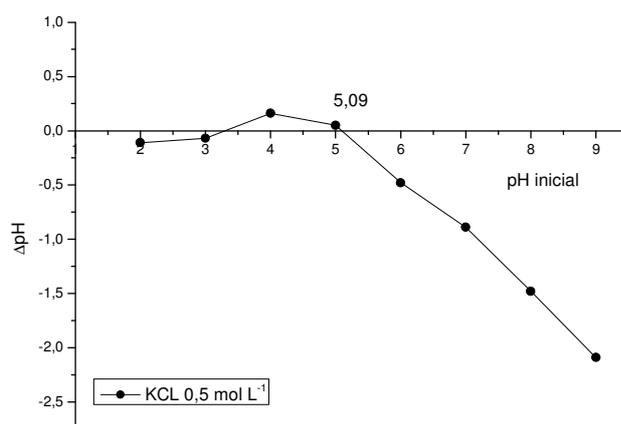


Figura 3. Gráfico do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

### 3.2 Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução aquosa fortificada no processo adsorativo

Os resultados dos estudos em função da massa do bioissorvente caroço de açaí e do pH das soluções aquosas monoelementares fortificadas na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são apresentados na Figura 4.

De acordo com Ghaedi et al., (2013) um dos parâmetros mais críticos na bioissorção de metais é o pH da solução aquosa, pois este parâmetro afeta diretamente a capacidade de bioissorção. Na Figura 4(a), pode-se observar que para o  $\text{Cu}^{2+}$  a porcentagem de remoção foi maior em condição de pH 4,0, apresentando valor médio de 76%, sendo desta forma este o pH escolhido para os testes posteriores. Resultados semelhantes foram obtidos em estudos utilizando os bioissorventes *Eichhornia crassipes* (ZANATY et al., 2013) e casca de laranja (KHORMAEI et al., 2007).

Com relação à massa do bioissorvente, no caso do  $\text{Cu}^{2+}$ , optou-se pela utilização de 400 mg, o equivalente à utilização de 8 g de bioissorvente por litro de solução aquosa, uma vez que, com o aumento da massa a porcentagem de remoção não foi significativamente variável, porém diminuiu.

Para o  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 4b), a porcentagem de remoção foi semelhante para as condições de pH estudadas, porém optou-se pelo pH 4,0 para a realização de estudos posteriores. Resultados semelhantes foram obtidos por Cazón et al., (2013) utilizando *Undaria pinnatifida* como bioissorvente e por Yalçın et al (2010) utilizando *Rocella phycopsis*.

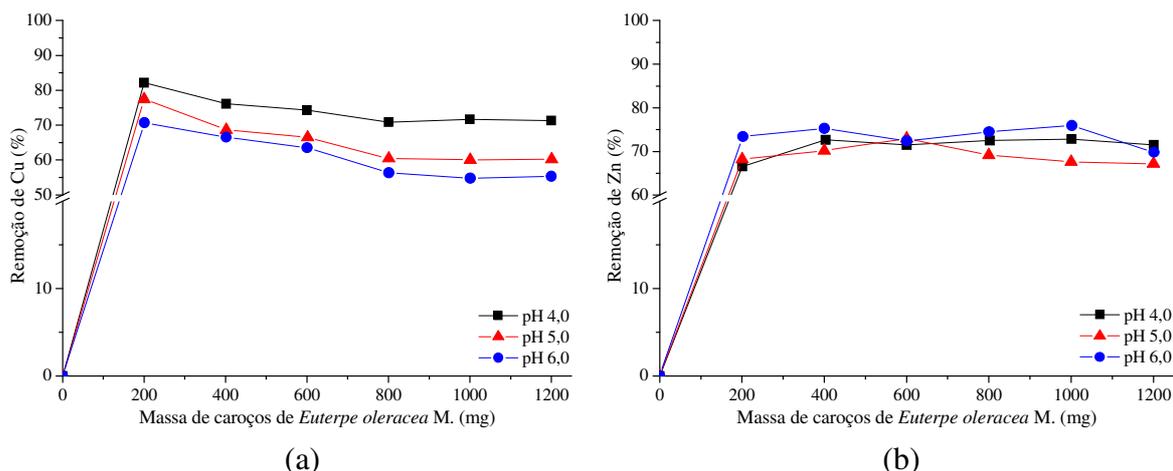


Figura 4. Efeito da massa adsorvente e do pH da solução na % de remoção de Cu<sup>2+</sup>(a) e Zn<sup>2+</sup> (b) para o biossorvente caroço de açai (*Euterpe oleracea* Mart.)

Ainda para o Zn<sup>2+</sup>, em termos de massa ideal, optou-se pela utilização de 400 mg, o que equivale a 8 g do biossorvente por litro da solução aquosa, visto que com o aumento da massa a porcentagem de remoção não variou de maneira significativa. Segundo Kumar e Porkodi (2007), a elevação demasiada na quantidade do adsorvente pode promover um decréscimo na adsorção de íons metálicos, sendo que este efeito ocorre devido à redução na área superficial total do biossorvente em função da formação de agregados.

### 3.3 Influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato por meio da cinética de adsorção

Na Figura 5 são ilustrados os resultados da quantidade dos íons metálicos Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> adsorvida por unidade de massa do biossorvente caroço de açai em função do tempo.

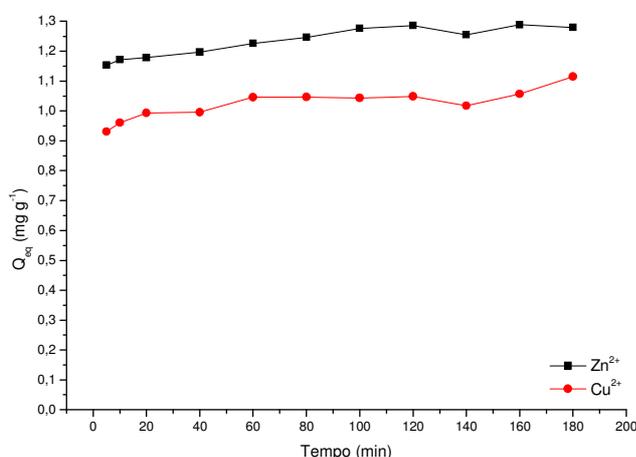


Figura 5. Efeito do tempo (min) na quantidade de íons adsorvida (mg g<sup>-1</sup>) de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> para o biossorvente caroço de açai (*Euterpe oleracea* Mart.)

Analisando-se os resultados, pode-se constatar que inicialmente ocorre aumento na quantidade de íons adsorvida com o decorrer do tempo, porém a partir de 60 min, ocorre pouca variação, o que indica que o sistema tende ao equilíbrio dinâmico. Assim, para a realização de testes posteriores, o tempo de equilíbrio dinâmico considerado ideal foi de 60 min. Resultado semelhante para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi relatado por Módenes et al. (2013) utilizando *Eicchornia crassipes* como bioissorvente. Ainda, são apontados na literatura resultados para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , compreendendo tempos de equilíbrio dinâmico ideal entre 30 a 180 min, utilizando como bioissorventes *Streptomyces lunalinharesii* (VENEU et al., 2013), *Penicillium citrinum* (VERMA et al., 2013), *Undaria pinnatifida* (CAZÓN et al., 2013), casca de macadâmia (BOAS et al., 2012) e casca de *Acacia leucocephala* (MUNAGAPATI et al., 2010).

Para possibilitar melhor compreensão da cinética de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram aplicados os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Na Figura 6 são ilustradas as linearizações obtidas por tais modelos.

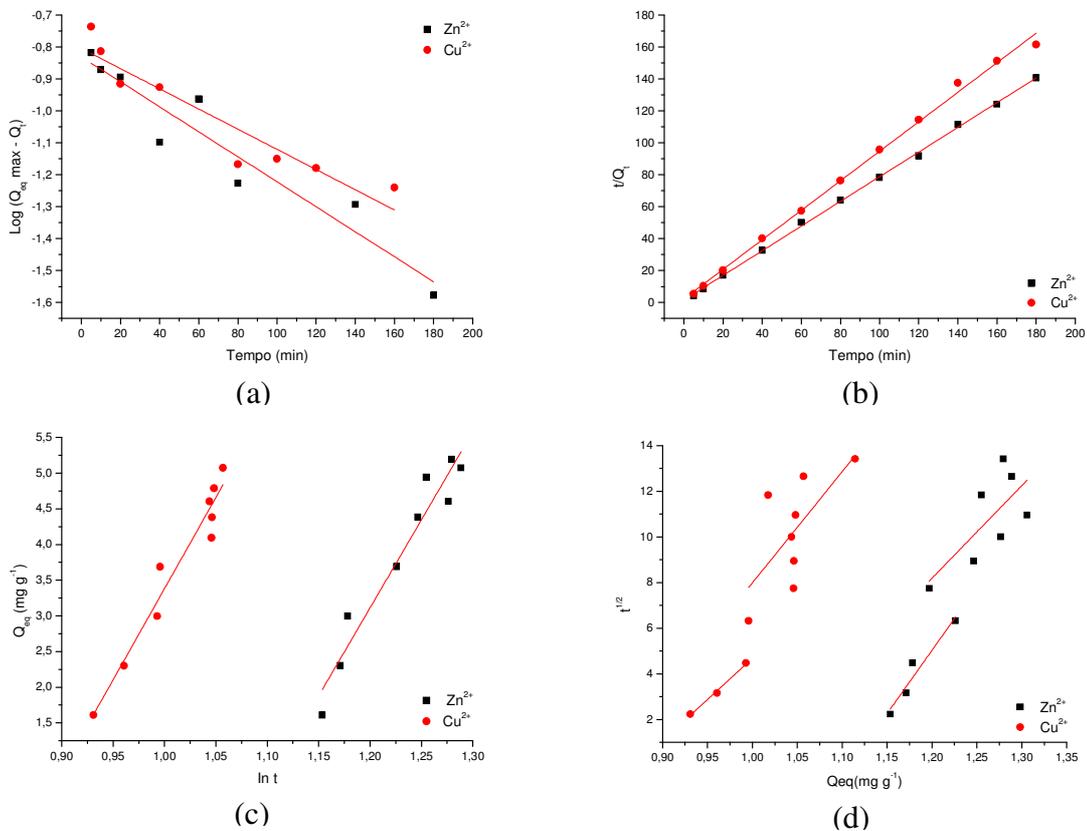


Figura 6. Modelos de pseudoprimeira (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  para o bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para o processo de biossorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando o biossorvente caroço de açaí.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  sobre o biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula

	-----Pseudoprimeira ordem-----			-----Pseudossegunda ordem-----		
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_{eq}(\text{cal.})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$Q_{eq}(\text{cal.})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$	-0,007	0,157	0,874	0,381	1,081	0,997
$\text{Zn}^{2+}$	-0,009	0,148	0,902	0,409	1,293	0,999
-----Elovich-----						
	$A$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	$B$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_{eq}(\text{exp.})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
$\text{Cu}^{2+}$	-22,189	25,570	0,943	1,023		
$\text{Zn}^{2+}$	-26,494	24,672	0,934	1,234		
-----Difusão intrapartícula-----						
	$K_{id}$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )		$C_i$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		$R^2$	
	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B	Reta A	Reta B
$\text{Cu}^{2+}$	36,140	48,762	31,459	40,778	0,989	0,368
$\text{Zn}^{2+}$	55,540	40,592	61,613	40,520	0,911	0,411

$K_1$ : constante de velocidade de primeira ordem;  $Q_{eq}$ : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio;  $K_2$ : constante de velocidade de pseudossegunda ordem;  $A$ : constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial;  $B$ : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $K_{id}$ : constante de difusão intrapartícula;  $C_i$ : sugere a espessura do efeito da camada limite.

Para a interpretação dos parâmetros cinéticos torna-se necessário considerar o melhor ajuste dos valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), assim como, a proximidade dos valores da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_{eq}$  calc) com os valores obtidos experimentalmente ( $Q_{eq}$  exp) (FREBIANTO et al., 2009).

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 2, pode-se constatar que o modelo de pseudoprimeira ordem, o qual indica predominância da fisiossorção, não é aplicável, uma vez que, os valores de  $R^2$  (0,874 e 0,902) não representam o melhor ajuste, além disso, não há proximidade entre os valores de  $Q_{eq}$  calc (0,157 e 0,148) e  $Q_{eq}$  exp (1,023 e 1,234).

Os resultados satisfatórios de  $R^2$  (0,997 e 0,999) obtidos no modelo de pseudossegunda ordem, assim como, a proximidade entre os valores de  $Q_{eq}$  calc (1,081 e 1,293) e  $Q_{eq}$  exp (1,023 e 1,234), indicam o caráter químico do processo de biossorção para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  sobre o biossorvente caroço de açaí. Resultados semelhantes foram

obtidos por Jin-Ho et al., (2010), Subbaiah et al., (2011), Buasri et al., (2012), Ahmad et al., (2013) e Liu et al., (2013) em estudos utilizando biossorventes para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Quanto aos resultados obtidos no modelo de Elovich (Tabela 2), pode-se perceber que os valores de  $R^2$  são maiores que 0,90 (0,943 e 0,934), assim, tal modelo explica de maneira parcial o processo de biossorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Hossain et al., (2012) consideram que valores de  $R^2$  da ordem de 0,914 a 0,970 representam ajustes moderados e, desta forma, o modelo de Elovich não pode ser considerado satisfatório na explicação do fenômeno adsorptivo observado. Ainda, pode-se constatar que tais resultados confirmam os dados obtidos pelo modelo de pseudosegunda ordem, indicando predominância da quimiossorção (LIU e LIU, 2008).

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula, pode-se observar que para o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  ocorre aumento nos valores de  $K_{id}$  relacionados à reta A e reta B, já para o íon metálico  $\text{Zn}^{2+}$  ocorre diminuição nestes valores, o que indica que a taxa de difusão é mais baixa na fase posterior, principalmente pela redução de sítios ativos para adsorção deste íon metálico. Porém, pode-se constatar que, tanto para o  $\text{Cu}^{2+}$  quanto para o  $\text{Zn}^{2+}$  os valores de  $C_i$  para ambas as retas são diferentes de zero, logo, matematicamente considera-se que tais retas não passam sobre a origem dos eixos, o que indica que o modelo de difusão não representa a etapa limitante do processo cinético (CARVALHO et al., 2010; GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011, HAN et al., 2010).

### 3.4 Isotermas de adsorção

Na Tabela 3 podem ser observados os resultados obtidos referentes à influência das concentrações iniciais de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução aquosa monoelementar fortificada na eficiência de remoção pelo biossorvente caroço de açaí e pelo adsorvente carvão ativado.

Tabela 3. Porcentagem de remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo biossorvente caroço de açaí (BCA) e carvão ativado (CA), em concentrações iniciais crescentes ( $C_0$ )

Íon metálico	Adsorvente	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )									
		5	20	40	60	80	100	120	140	160	200
		% Remoção									
$\text{Cu}^{2+}$	BCA	74,44	72,22	59,47	43,93	35,19	30,02	25,31	22,64	19,31	14,58
	CA	99,27	99,76	99,76	99,88	99,64	94,88	83,69	77,29	72,06	57,30
$\text{Zn}^{2+}$	BCA	73,50	71,51	58,67	47,31	38,07	31,21	26,18	22,46	19,46	15,57
	CA	99,20	99,33	98,58	96,44	92,83	83,33	76,72	68,05	62,50	50,00

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3, pode-se notar que, as maiores porcentagens de remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , 74 e 72% e 73 e 71%, respectivamente, pelo bioissorvente caroço de açaí ocorreram em baixas concentrações (5 e 20  $\text{mg L}^{-1}$ ). No entanto, à medida que ocorreu aumento na concentração inicial destes íons em solução, ocorreu à diminuição na eficiência de remoção do bioissorvente, resultando, respectivamente, em porcentagens de remoção de 14 e 16%, para a maior concentração utilizada (200  $\text{mg L}^{-1}$ ). De acordo com Singha e Das (2011) esta diminuição na eficiência de remoção deve-se ao fato de que, com o aumento da concentração inicial dos íons metálicos em solução, ocorre saturação dos sítios ativos de adsorção, pois mais íons permanecem em solução.

Considerando-se as concentrações estudadas (5 a 200  $\text{mg L}^{-1}$ ) a menor concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  remanescente na solução foi, respectivamente, de 1,28 e 1,33  $\text{mg L}^{-1}$ . Comparando-se estes valores com os valores máximos permitidos pela legislação brasileira em termos de potabilidade de água e padrão de lançamento de efluentes, estabelecidos pela Portaria n° 2914/2011 do Ministério da Saúde e pelas Resoluções CONAMA n° 357/2005 e 430/2011 (BRASIL, 2011a; BRASIL, 2005; BRASIL, 2011b), pode-se constatar que, o íon Cu apresentou concentração aceitável quanto ao padrão de potabilidade da água de acordo com a Portaria 2914/2011, e o íon Zn quanto ao permitido para lançamento de efluentes segundo Resolução CONAMA 430/11.

Comparando-se as porcentagens de remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pode-se perceber que, a eficiência média de remoção pelo bioissorvente e pelo carvão ativado, respectivamente, foi de 39,71 e 40,30% e de 88,35 e 82,70%. Porém, torna-se importante destacar que, apesar da eficiência de remoção do carvão ativado ser maior, o bioissorvente utilizado constitui um material natural, de baixo custo e de alta disponibilidade, enquanto que o carvão constitui um material resultante de modificações químicas, as quais resultam em um alto custo de produção do mesmo. De acordo com Witek-Krowiak e Reddy., (2013) as principais vantagens da utilização de resíduos agroindustriais como bioissorvente em relação aos adsorventes convencionais são a alta disponibilidade e o baixo custo.

Na literatura existem relatos da utilização de caroços de açaí como adsorvente, porém, em ambos os casos, ocorreu modificação química. Em estudo realizado por Cruz Jr. (2010) os caroços de açaí foram modificados quimicamente com solução de clorato de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), sendo que, os resultados revelaram taxas de remoção para os metais analisados (Cu, Cd, Cr e Ni) superiores a 80%. Já em estudo recente realizado por Pereira e Rodrigues Jr. (2013), os caroços de açaí foram transformados em carvão ativado, sendo o mesmo, ativado

quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH), visando verificar sua eficiência como adsorvente no tratamento de água para consumo humano. Os resultados deste estudo indicaram eficiência do uso do carvão no tratamento de água. Porém, cabe ressaltar que, apesar dos resultados favoráveis obtidos nestes estudos, foram feitas modificações químicas nos caroços de açaí, o que, conseqüentemente, representará custos adicionais ao uso do adsorvente.

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente relacionada à concentração da solução em equilíbrio dinâmico (WITEK-KROWIAK et al., 2011). Assim, para se obter uma melhor compreensão do processo de adsorção torna-se importante analisar as isotermas de equilíbrio. Na figura 7 são apresentadas as isotermas de equilíbrio para o processo de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo biossorvente caroço de açaí e pelo carvão ativado.

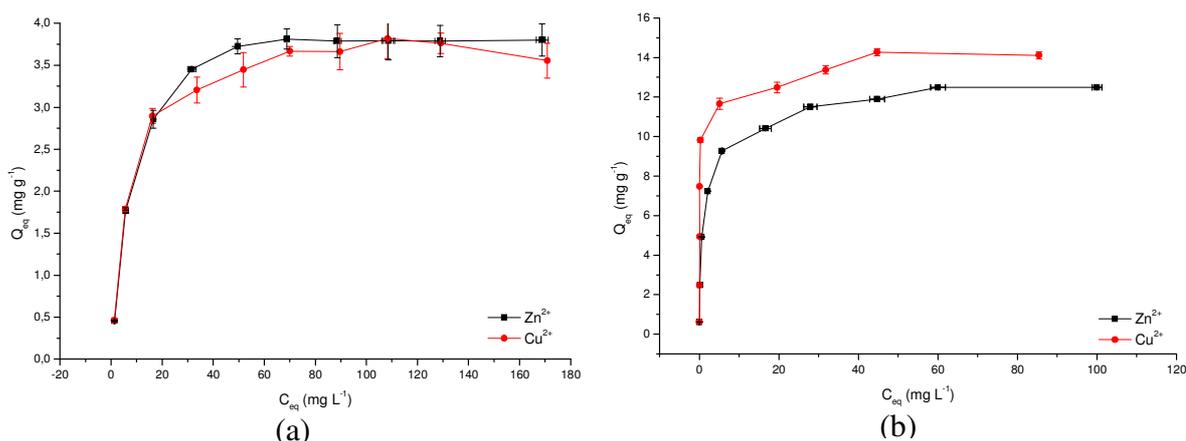


Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  sobre o biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) (a) e carvão ativado (b)

De acordo com o comportamento que apresentam as isotermas de adsorção podem ser classificadas em classes e subgrupos conforme proposto por Giles et al., (1960). Analisando-se a Figura 7 pode-se constatar que as isotermas de adsorção, tanto para o biossorvente (Figura 7a) quanto para o carvão ativado (Figura 7b), apresentam um comportamento convexo, típico de isotermas da classe “L” (de Langmuir), as quais apresentam curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, com altas capacidades de remoção nas concentrações mais baixas e tendendo ao equilíbrio nas concentrações mais altas.

Na Figura 8 são ilustradas as linearizações das isotermas obtidas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando o biossorbente caroço de açaí e o carvão ativado.

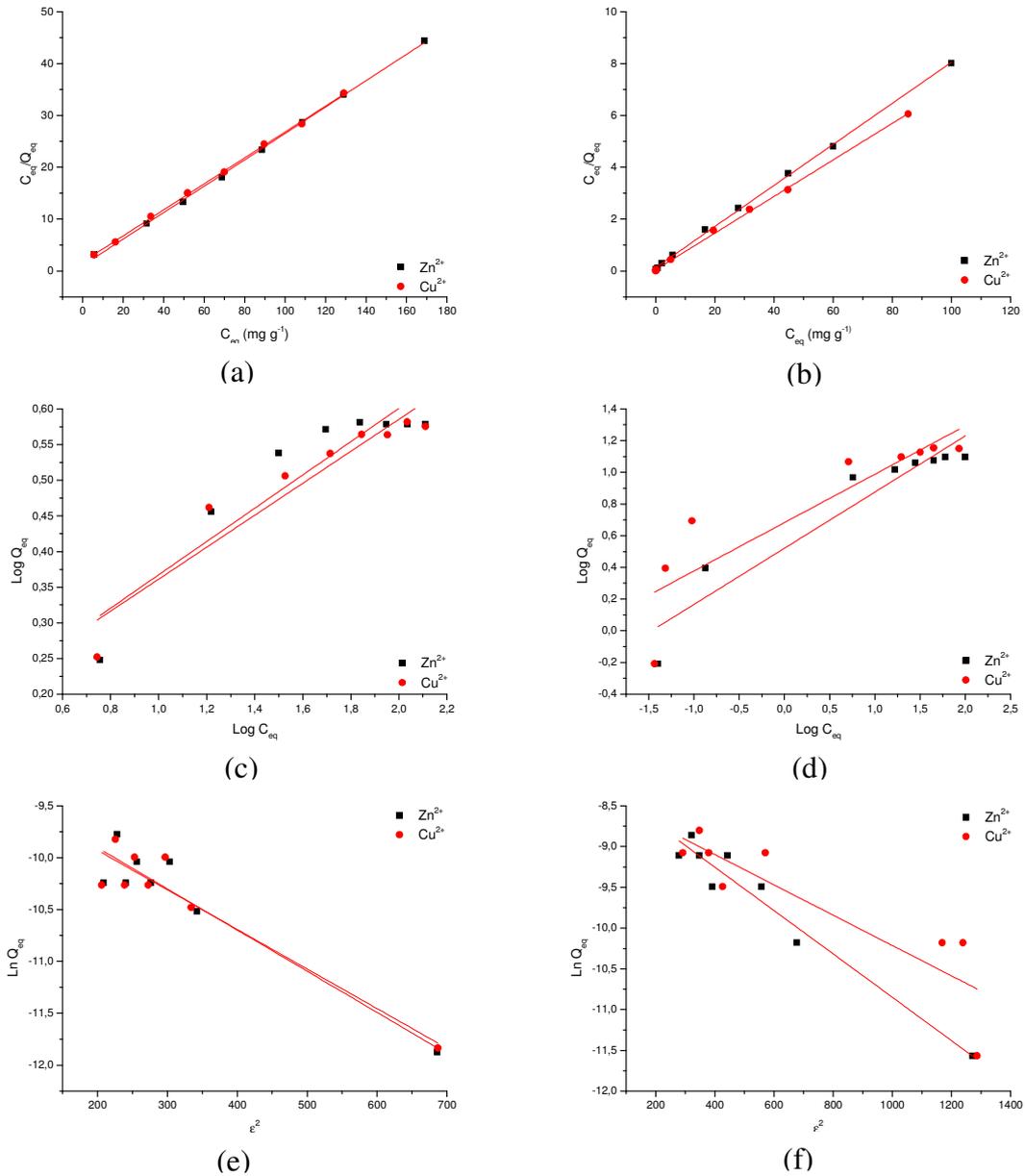


Figura 8. Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o biossorbente caroço de açaí (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f) na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$

Os parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção para o biossorbente caroço de açaí e para o carvão ativado na adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são apresentados na Tabela 4.

Observando-se os resultados, pode-se perceber que em relação à biossorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , o modelo que representa o melhor ajuste é o de Langmuir, apresentando, um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,999, para estes íons. Resultados semelhantes são descritos por Areco e Affonso (2010) utilizando como biossorvente *Gymnogongrus torulosus*, por Areco et al., (2012) utilizando *Ulva lactuca* e por Zuo et al., (2012) utilizando *Cymbopogon schoenanthus* para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Ainda, quanto à adsorção destes íons metálicos pelo carvão ativado, pode-se perceber que o modelo de Langmuir também foi o que melhor se ajustou ( $R^2 = 0,999$ ). Logo, constata-se que, como o melhor ajuste dos dados foi pelo modelo de Langmuir, tanto para o biossorvente quanto para o carvão ativado, o processo de adsorção ocorre em monocamadas (GONÇALVES JR. et al, 2010).

Tabela 4. Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e para o carvão ativado na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$

Parâmetros	---- Caroço de açaí ----		---- Carvão ativado ----	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
<i>Langmuir</i>				
$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,997	3,929	14,166	12,631
b ou $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,448	0,274	0,004	0,011
$R_L$	0,011	0,018	0,588	0,322
$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>Freundlich</i>				
$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,680	1,361	4,817	3,317
$N$	2,610	4,282	3,275	2,820
$R^2$	0,809	0,833	0,749	0,891
<i>Dubinin-Radushkevich</i>				
$Q_d$ (mol g <sup>-1</sup> )	0,000	0,000	0,000	0,000
$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	11,456	11,223	16,396	13,710
$R^2$	0,877	0,891	0,740	0,943

$Q_m$  (mg g<sup>-1</sup>): capacidade máxima de adsorção;  $K_L$  ou  $b$  (L mg<sup>-1</sup>): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato;  $R_L$ : constante de Langmuir;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $K_f$  (mg<sup>-1</sup>g): relacionado com a capacidade de adsorção;  $n$ : relacionado com a heterogeneidade do sólido;  $Q_d$  (mol g<sup>-1</sup>): capacidade máxima de adsorção;  $E$  (kJ mol<sup>-1</sup>): energia média de sorção.

Em relação aos parâmetros matemáticos do modelo de Langmuir, pode-se perceber que, os valores da quantidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) do biossorvente (3,997 e 3,929) para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram inferiores aos valores de  $Q_m$  pelo carvão ativado (14,166 e 12,631). Porém, para a constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato ( $b$  ou  $K_L$ ), os valores foram superiores para o biossorvente (0,448 e 0,274) em relação ao carvão ativado (0,004 e 0,011). Desta forma, pode-se concluir que a afinidade entre o biossorvente e

os íons metálicos estudados é maior se comparada a do carvão ativado, o que indica que no processo de adsorção estes íons mantêm-se intimamente ligados aos sítios de adsorção do bioissorvente.

Ainda, pode-se perceber que, para ambos os casos, os valores de  $R_L$  ficaram entre '0' e '1', assim, pode-se afirmar que, nas condições em que foram desenvolvidos os testes de adsorção, o processo adsorptivo se mostrou favorável.

De acordo com Sodré (2001), na linearização por Freundlich, o parâmetro  $n$  indica a reatividade dos sítios ativos do adsorvente, e quando os valores de  $n$  se apresentam acima de um, há um forte indício da presença de sítios altamente energéticos, sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais. Logo, este comportamento pode ser observado (Tabela 4) tanto para bioissorvente, quanto para o carvão ativado para os íons metálicos estudados.

Em relação ao modelo matemático de D-R, deve-se considerar que, a energia média de sorção ( $E$ ), define se o processo de adsorção é de caráter físico ou químico (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Considera-se que valores entre 1 e 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  indicam uma adsorção física enquanto que, valores acima de 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  indicam uma natureza química do processo adsorptivo (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; FÀVERE et al., 2010). Logo, observando os valores de  $E$ , apresentados na Tabela 4, pode-se perceber que, para o bioissorvente, bem como, para o carvão ativado, o processo de adsorção apresenta uma natureza química.

### **3.5 Caracterização estrutural do bioissorvente após o processo de adsorção**

Na Figura 9 são apresentados os espectros na região do infravermelho antes do processo de adsorção (9a) e depois da adsorção (9b) dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo bioissorvente caroço de açaí. Analisando-se os grupos funcionais presentes na estrutura do bioissorvente saturado, pode-se perceber que, praticamente não ocorreram modificações nos grupos funcionais, revelando que, ainda há presença das bandas presentes no material antes do processo de bioissorção, as quais representam grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose. Apenas, pode-se destacar a ausência das bandas em 771 e 667  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica que os grupos funcionais que se encontravam nestas bandas (N contendo bioligantes) não fazem parte do processo de bioissorção.

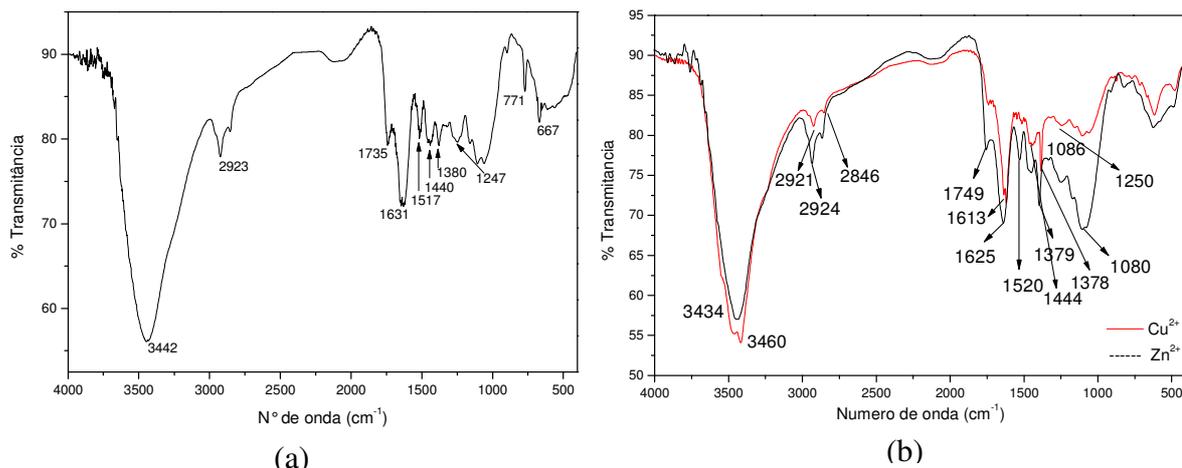


Figura 9. Espectros na região do infravermelho antes (a) e após (b) a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.).

### 3.6 Eluição

Na Tabela 5 são apresentadas as porcentagens médias de adsorção e eluição obtidas para os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo bioissorvente caroço de açaí (BCA) e pelo carvão ativado (CA).

Tabela 5. Porcentagens de adsorção e eluição dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo bioissorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e pelo carvão ativado.

Adsorvente	% Adsorção		% Eluição	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
BCA	39,71	40,39	41,77	36,83
CA	88,35	82,70	44,76	54,77

Observando-se os resultados de eluição dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pode-se perceber que a taxa de eluição foi baixa, tanto para o bioissorvente (41,77 e 36,83) quanto para o carvão ativado (44,76 e 54,77). Estes resultados sugerem que o processo de adsorção é de natureza química, pois, segundo Namasivayam (1998), baixas taxas de eluição indicam que o íon metálico está fortemente ligado aos sítios ativos do adsorvente por meio de ligações químicas.

Logo, neste caso, a reutilização destes materiais adsorventes para novos processos adsorptivos não torna-se uma prática viável, surgindo assim a possibilidade de utilização de concentrações diferentes para a solução de HCl, ou ainda, novas soluções regenerantes como o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ou o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para possibilitar melhores resultados de eluição (SEKHAR et al., 2004).

Ainda, ressalta-se que, mediante aos resultados obtidos e considerando a alta disponibilidade e o baixo custo do material biossorvente utilizado, a melhor destinação para tal material após o processo de biossorção é a incineração, o que segundo Park et al., (2010), torna-se viável quando o material utilizado para o processo adsorativo é de baixo custo e de alta disponibilidade.

### 3.7 Termodinâmica de adsorção

O mecanismo de biossorção pode ser determinado por meio da determinação de parâmetros termodinâmicos, como a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S$ ) (WITEK-KROWIAK, 2012).

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros termodinâmicos para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Analisando-se os resultados, quanto aos valores de  $Q_{eq}$ , pode-se perceber que com o aumento da temperatura, houve diminuição na quantidade adsorvida por unidade de adsorvente, o que indica que a temperatura não influencia o processo de biossorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Tabela 6. Valores de  $Q_{eq}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  sobre o biossorvente caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

Íons metálicos	Temperatura (°C)	$Q_{eq}$	Parâmetros Termodinâmicos			$R^2$
			$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	
$\text{Cu}^{2+}$	15	1,214	-0,013			0,923
	25	1,156	-0,013			
	35	1,133	-0,014	0,004	0,044	
	45	0,868	-0,014			
	55	0,654	-0,014			
$\text{Zn}^{2+}$	15	1,617	-0,013			0,970
	25	1,345	-0,014			
	35	1,134	-0,014	0,005	0,046	
	45	1,081	-0,015			
	55	1,124	-0,015			

$Q_{eq}$ : quantidade adsorvida de íon metálico por unidade de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );  $\Delta H$ : variação da entalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $\Delta S$ : variação da entropia ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

Em relação aos parâmetros termodinâmicos, pode-se perceber que os valores de  $\Delta G$  são negativos, o que indica que o processo de biossorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  é espontâneo e favorável (DEBRASSI et al., 2011; FAROOQ et al, 2011). Pode-se perceber também, que para ambos os íons metálicos os valores de  $\Delta H$  são positivos (0,004 e 0,005), indicando desta

forma, a natureza endotérmica do processo (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). Resultados semelhantes, relatando a espontaneidade e a natureza endotérmica do processo de biossorção, são descritos por Ghaedi et al., (2013) utilizando o fungo *Trichoderma reesei* e por Areco e Afonso (2010) utilizando a alga *Gymnogongrus torulosus* na biossorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Ainda, o valor positivo de  $\Delta S$ , para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (0,044 e 0,046), sugere um aumento na desordem na interface sólido-líquido, indicando um aumento da aleatoriedade, o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons metálicos (SINGHA e DAS, 2011).

Ressalta-se que, apesar dos valores obtidos para a entalpia serem inferiores a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , caracterizando um processo de adsorção física (DOS SANTOS et al., 2011), o melhor ajuste obtido pelo modelo de pseudosegunda ordem ( $R^2 = 0,997$  e  $0,999$ ), os valores do parâmetro energia média de sorção ( $E = 11,456$  e  $11,223$ ) e as baixas porcentagens de eluição (41,77 e 36,83), obtidos, respectivamente, para os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , indicam a predominância da natureza química do processo de biossorção.

#### 4 CONCLUSÕES

A caracterização estrutural do biossorvente permitiu identificar grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose, e a caracterização morfológica, indicou estrutura lamelar, assim, por apresentar tais características, o biossorvente apresenta condições favoráveis para a adsorção dos íons metálicos estudados.

As condições ideais do processo adsorptivo para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são de: pH de solução de 4,0, a utilização de  $8 \text{ g L}^{-1}$  de biossorvente em solução e tempo de contato de 60 min.

Por meio dos parâmetros cinéticos avaliados, constatou-se que, o biossorvente segue o comportamento descrito pelo modelo matemático de pseudosegunda ordem, o que indica o caráter químico do processo de biossorção.

Quanto às isotermas de adsorção, o modelo que representou o melhor ajuste foi o de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas. Ainda, nas condições deste estudo, as capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir foram, respectivamente, para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , de  $3,997$  e  $3,929 \text{ mg g}^{-1}$ .

As baixas porcentagens de eluição obtidas indicam que o HCl não se apresentou como um bom agente de eluição.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de biossorção é espontâneo e endotérmico.

De maneira geral, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que, a utilização de caroço de açaí como biossorvente é alternativa para remediação de águas contaminadas com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , uma vez que este material é natural, de baixo custo e de alta disponibilidade.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-ATY, A. M. Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass. **Journal of Advanced Research**, v.4, p.367-374, 2013.
- AHMAD, M. F.; HAYDAR, S.; QURAIISHI, T, A. Enhancement of biosorption of zinc ions from aqueous solution by immobilized *Candida utilis* and *Candida tropicalis* cells. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 83, p. 119-128, 2013.
- AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, 2005. 3000 p.
- ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010.
- ARECO, M. M.; AFONSO, M. S. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, p.620-628, 2010.
- ARECO, M. M. et al. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213, p.123-132, 2012.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.
- BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 66 –71, 2010.
- BENTES-GAMA, M. M.; RIBEIRO, G. D.; FERNANDES, C. F.; MEDEIROS, I. M. **Açaí (*Euterpe* spp.): características, formação de mudas e plantio para a produção de frutos**. Porto Velho: Embrapa Rondônia. Circular Técnica, n.80, 2005.6 p.
- BERMÚDEZ, Y. G. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p.68-76, 2012.
- BOAS, N. V. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, p.1359–1366, 2012.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, Brasília, DF, 2011a, 8p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011b, 33p.
- BUASRI, A. et al. Equilibrium and kinetic studies of biosorption of Zn(II) ions from wastewater using modified corn cob. **APCBEE Procedia**, v. 3, p.60-64, 2012.

CAZÓN, J. P. et al. Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. **Journal of Environmental Management**, v.129, p.423-434, 2013.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, p. 358-363, 2010.

CHAI SUWAN, T. et al.. Removal of heavy metals from model wastewater by using polybenzoxazine aerogel. **Desalination**, v.256, p.108–114, 2011.

CRUZ JR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região Amazônica**. Curitiba, 2010. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados de O-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificado. **Química Nova**, v.34, n.5, p.764-770, 2011.

DE DAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60p.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, p. 457-465, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

GADD G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v.84, p. 13-28, 2009.

GAUTAM, R. K. et al. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p. 239-259, 2014.

GHAEDI, M. et al. Equilibrium, kinetic and isotherm of some metal ion biosorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p.987-992, 2013.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

GORGIEVSKI, M. et al. Kinetics, equilibrium and mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions biosorption using wheat straw. **Ecological Engineering**, v.58, p.113-122, 2013.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p.39-58, 2011.

HAN, R. et al.. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140 – 1149, 2010.

HOSSAIN, M. A. et al. Molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation. **Journal of Botany**, 37p., 2012.

IBRAHIM, M. N. M. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1-3, p.377-385, 2010.

JIN-HO, J.; SEDKY, H. A. H.; SANG-EUN, O. Comparative study of biosorption of  $\text{Zn}^{2+}$  by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p.734-741, 2010.

KHORMAEI, M. et al. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p.269-274, 2007.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K., Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n.1-2, p. 214–226, 2007.

LIU, Y. G et al. Biosorption of copper(II) from aqueous solution by *Bacillus subtilis* cells immobilized into chitosan beads. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p.1804-1814, 2013.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229–242, 2008.

MARTÍN-LARA, E. et al. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p.466-473, 2013.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MÓDENES, A. P. et al. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eicchornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**, v.66, p.355-362, 2013.

MUNAGAPATI, V. S. et al. Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p.357-365, 2010.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77-79, 1998.

NASCIMENTO, W. M. O.; CICERO, S. M.; NOVENBRE, A. D. L. C. Conservação de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* M.). **Revista Brasileira de Sementes**, v.32, n.1, p.24-33, 2010.

OLIVEIRA, M. S. P. et al. **Cultivo do açaizeiro para produção de frutos**. Pará: Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, n. 26, 2002. 18p.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; DUNCAN, C. E.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial acai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1199-1205, 2009.

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Bioresource Technology**, v.15, p.86-102, 2010.

PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A Spectrocolorimetric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**, v.93, n.1, p.37-42, 2004.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.1203-1208, 2009.

PEREIRA, E. N.; RODRIGUES JR., V. C. **Carvão do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para o consumo**. Relatório Prêmio Jovem Cientista 2013. Disponível em: [http://estatico.cnpq.br/portal/premios/2013/pjc/imagens/publicacoes/ganhadores/EnsinoMedio/1Lugar\\_1671\\_Edivan\\_Nascimento\\_Pereira.pdf](http://estatico.cnpq.br/portal/premios/2013/pjc/imagens/publicacoes/ganhadores/EnsinoMedio/1Lugar_1671_Edivan_Nascimento_Pereira.pdf). Acesso em: 16 dez. 2013.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v.8, p. 57-63, 2011.

ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação**. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.

ROMERO-GONZALEZ, J. et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343-347, 2005.

RONDA, A. et al. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. **Ecological Engineering**, v.58, p.278-285, 2013.

SALEM, N. M.; AWWAD, A. M. Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. **Journal of Saudi Chemical Society**, p. 1-8, 2011.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, n. 1-4, p. 37-45. 2004.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v.97, n.2, p.299–305, 2006.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 221–232, 2011.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224p.

SUBBAIAH, M. V. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto *Trametes versicolor* biomass. **Desalination**, v.276, p.310-316, 2011.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TARLEY, C. R. T; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using Rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

TRINDADE, S. L.; NUNES, P. O.; FERNANDES, K. G. Avaliação da distribuição de cobre associado a compostos de diferentes massas moleculares na polpa de açaí. **Acta Amazônica**, v.42, p.287-292, 2012.

VENEU, D. M.; TOREM, M. L., PINO, G. A. H. Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain. **Minerals Engineering**, v. 48, p.44-50, 2013.

VERMA, A. et al. Biosorption of Cu (II) using free and immobilized biomass of *Penicillium citrinum*. **Ecological Engineering**, v.61, p. 486-490, 2013.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics,

isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.4, p.958-969, 2010.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**, 2.ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 941p.

WITEK-KROWIAK, A.; REDDY, H. K. Removal of microelemental Cr(III) and Cu(II) by using soybean meal waste – Unusual isotherms and insights of binding mechanism. **Bioresource Technology**, v. 127, p.350-357, 2013.

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

WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu<sup>2+</sup> ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 13-20, 2012.

YALÇIN, E.; ÇAVUSOĞLU, K.; KINALIOĞLU, K. Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by raw and autoclaved *Rocella phycopsis*. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, p.367-373, 2010.

ZANATY, R. K.; ABDELRAHEEM, W. H.; ISMAIL, N. M. Biosorption of Cu<sup>2+</sup> by *Eichhornia crassipes*: Physicochemical characterization, biosorption modeling and mechanism. **Journal of King Saud University – Science**, v. 25, p.47-56, 2013.

ZUO, X. et al. Biosorption of copper, zinc and cadmium using sodium hydroxide immersed *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng (lemon grass). **Ecological Engineering**, v. 49, p.186-189, 2012.

## CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização estrutural do bioissorvente permitiu identificar grupos funcionais que indicam a presença de lignina e celulose, e a caracterização morfológica, indicou estrutura lamelar, assim, por apresentar tais características, o bioissorvente apresenta condições favoráveis para a adsorção dos íons metálicos estudados.

Os estudos em função da massa do bioissorvente e do pH das soluções aquosas indicaram, o pH ideal de 6,0 e 5,0 para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e de 4,0 para  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , bem como, a utilização de 8, 20 e 12 gramas de bioissorvente por litro de solução aquosa fortificada para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente e a utilização de 8 g L<sup>-1</sup> para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . O tempo de equilíbrio dinâmico ideal para o processo de bioissorção foi de 60 min.

Com a aplicação dos modelos cinéticos sugere-se que para todos os íons metálicos estudados, o principal passo limitante para a bioissorção pode ser a quimioissorção, uma vez que, o bioissorvente segue o comportamento descrito pelo modelo matemático de pseudosegunda ordem.

Quanto às isotermas de adsorção, o modelo que representou o melhor ajuste para a bioissorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi o de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas. Já, em termos do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, o qual assume que a adsorção ocorre em sistema de multicamadas. Ainda, os valores estimados para as quantidades adsorvidas dos metais pelo bioissorvente ( $Q_{\text{eq}}$ ), foram de:  $\text{Pb}^{2+} = 16,17 > \text{Cd}^{2+} = 8,1301 > \text{Cu}^{2+} = 3,99 > \text{Zn}^{2+} = 3,92 > \text{Cr}^{3+} = 1,21 \text{ mg g}^{-1}$ , o que explica, respectivamente, as porcentagens de remoção de: 93,47; 56,30; 40,39; 39,71 e 19,69%.

As baixas porcentagens de eluição obtidas indicam que o HCl não se apresentou como um bom agente de eluição.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  o processo de bioissorção é espontâneo e endotérmico. Para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , o processo não é espontâneo e apresenta natureza exotérmica.

De maneira geral, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que, a possível utilização de caroço de açaí como bioissorvente é alternativa para remediação de águas contaminadas com estes íons metálicos, uma vez que este material é natural, de baixo custo e de alta disponibilidade. Também, deve-se considerar as vantagens ambientais, econômicas e sociais obtidas a partir da agregação de valor deste resíduo resultante do processamento

agroindustrial do fruto do açaí, uma vez que, em termos de cadeia produtiva, a possibilidade de obtenção de renda além da comercialização do fruto configura opção sustentável.

Por fim, destaca-se que, torna-se importante o desenvolvimento de estudos científicos visando melhorar o desempenho do processo de biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí, o que pode ser obtido com possíveis modificações estruturais com agentes químicos e/ou físicos.