

Artigo

Remoção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) utilizando resíduo de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como bioissorvente em solução aquosa

Lima, L. R.; Costa, O. F.; Alves, B. S. F.; Dantas, K. G. F.; Lemos, V. P.; Pinheiro, M. H. T.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (5), 1066-1078. Data de publicação na Web: 27 de Julho de 2020<http://rvq.sbg.org.br>**Removal of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) using açai residue (*Euterpe oleracea* Mart.) as a biosorbent in aqueous solution**

Abstract: Removal of transition metal ions such as Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solutions was investigated using açai residual biomass (*Euterpe oleracea* Mart.) as a biosorbent. The characterization of sample was performed by SEM/EDS image and point of zero charge (pH_{PCZ}). The influence of pH, contact time and initial metal concentration was evaluated. The adsorption process was studied by the models of isotherms of Langmuir and Freundlich. The pseudo first and second order kinetic models were considered to interpret the experimental data. The maximum sorption capacity determined was 15.77, 24.69 and 3.30 mg g^{-1} , respectively for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). The biosorption followed pseudo second order kinetic. The adsorption process of the Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions is favorable and spontaneous.

Keywords: Adsorption; transition metal ions; açai residual biomass.

Resumo

A remoção de íons de metais de transição, como Cu(II), Zn(II) e Ni(II) em meio aquoso, foi investigado utilizando biomassa residual de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como bioissorvente. A caracterização da amostra foi efetuada por meio de análise de imagem MEV/EDS e pH_{PCZ} . A influência do pH, do tempo de contato e da concentração inicial foram avaliadas. O processo de adsorção foi estudado pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram considerados na interpretação dos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção determinada foi 15,77, 24,69 e 3,30 mg g^{-1} para os íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II), respectivamente. A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem. O processo de adsorção dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) é favorável e espontâneo.

Palavras-chave: Adsorção; íons de metais de transição; biomassa residual de açaí.

* Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Setor Básico, Campus Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

 mhttp@ufpa.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200086](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200086)

Remoção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) utilizando resíduo de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como bioissorvente em solução aquosa.

Luciane da R. de Lima, Orlandina F. da Costa, Bianca S. da F. Alves, Kelly das G. F. Dantas, Vanda P. Lemos, Marta H. T. Pinheiro*

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Setor Básico, Campus Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

*mhttp@ufpa.br

Recebido em 10 de Outubro de 2019. Aceito para publicação em 29 de Junho de 2020.

1. Introdução

2. Materiais e Método

2.1. Preparo da biomassa, reagentes e soluções

2.2. Caracterização da biomassa

2.3 Experimentos de bioissorção

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização morfológica

3.2. Influência do pH

3.2. Influência do tempo e estudo cinético

3.3. Equilíbrio de adsorção

4. Conclusões

1. Introdução

Considerando-se a ampla difusão dos processos industriais no atendimento das demandas dos mais diversos setores econômicos, torna-se central a preocupação em torno do devido tratamento dos efluentes industriais no sentido de evitar a ocorrência de danos ambientais irreversíveis. Especificamente, a presença de íons metálicos em elevados níveis de concentração nos efluentes industriais preocupa em razão da sua potencialidade tóxica, da possível eficácia carcinogênica e mutagênica e seu caráter não biodegradável, principalmente em casos de contaminação de recursos hídricos.¹⁻³

A presença dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) em solução aquosa merece destaque, considerando-se, principalmente, sua vasta utilização em processos industriais de: mineração, galvanoplastia, refino de metais, microeletrônica, catalisadores, automotivos, fertilizantes entre outros.⁴⁻⁶

O estabelecimento de legislações ambientais obrigou a indústria a incorporar e aprimorar os processos de tratamento de efluentes aquosos. Acontece que tais processos podem ser onerosos, razão pela qual as soluções científicas devem, o tanto quanto possível, considerar a máxima eficiência e a minoração dos custos. A utilização de biomassas residuais para fins de adsorção de íons metálico apresenta grande atrativo nesse sentido.

Inclusive, a utilização de biomassas remanescentes de descartes industriais, urbanos, florestais ou agrícolas já permite, por si só, uma destinação adequada, capaz de evitar impactos ambientais secundários⁵. Além disso, a literatura científica, cada vez mais, vem atestando a eficiência do uso, por exemplo, da casca de banana, serragem de madeira, casca de arroz, sabugo do milho e casca do coco verde como biossorventes eficazes.⁷⁻¹²

Especificamente, o açaí, fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea*, Mart.), palmeira típica da região amazônica, produz bebida que compõe a alimentação básica das populações tradicionais amazônicas. O consumo local é abastecido, predominantemente, por pequenos produtores, no entanto, há cenário de franca expansão dos mercados nacional e internacional, constituindo forte fator de atração de indústrias de grande porte para região^{13,14}. Segundo dados do Instituto Brasileiros de Geografia e Estatística (IBGE),¹⁵ em 2018, o estado do Pará, o maior produtor nacional, produziu 147,7 mil toneladas de açaí (fruto), com alta de 4,1 % maior que o registrado no ano anterior.

Acontece que 90% desse volume de tal produção é constituída de resíduos de pós-processamento, basicamente caroço e fibras. Tais resíduos podem representar, se não atribuída a correta destinação, um grave problema ambiental.^{16,17} Somente na região metropolitana de Belém cerca de 1.200 toneladas provenientes da indústria de polpa são produzidas e descartadas diariamente.¹⁹ Diferentes métodos têm sido investigados para uma devida destinação de tal resíduo, como a sua utilização para extração de antioxidante,¹⁶ geração de energia¹⁷ e produção de adubo¹⁸.

Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi investigar o potencial do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) como biossorvente alternativo para remoção dos íons Cu(II), Zn(II) e

Ni(II) em solução aquosa, em razão de sua grande disponibilidade e baixo custo.

2. Materiais e Método

2.1. Preparo da biomassa, reagentes e soluções

Neste estudo os caroços de açaí utilizados foram coletados em um ponto de venda de açaí na ilha de Mosqueiro, distrito do município de Belém-Pará, logo após o seu despulpamento. Os caroços de açaí foram lavados, primeiramente em água corrente para que se retirasse o excesso de borra remanescente e, posteriormente, com vários enxágues em água destilada e, em seguida, foi levado para estufa a 80 °C para o processo de secagem até adquirirem peso constante, processo que levou 48 h.

A biomassa seca foi triturada e o pó do caroço de açaí (Figura 1) obtido foi separado em peneiras granulométricas e as porções foram acondicionadas em frascos de polietileno.

Soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ dos íons metálicos foram preparadas a partir de seus respectivos sais de CuSO₄·5H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O e NiCl₂·6H₂O de grau analítico com água deionizada, obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore). Soluções analíticas de referência de Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ em HNO₃ a 1 % (v/v) foram preparadas após sucessivas diluições a partir das soluções estoques. Na determinação da concentração dos íons metálicos foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) (ICE 3300, Thermo Scientific, Cambridge-Reino Unido), equipado com corretor de fundo de lâmpada de deutério e, como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco. A mistura de gases usada foi ar/acetileno. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.



Figura 1. Pó do caroço de açaí triturado e peneirado

2.2. Caracterização da biomassa

Caracterização morfológica

A morfologia da superfície do caroço de açaí foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando o microscópio de varredura (LEO-1430, Zeiss), acoplado a um sistema de energia dispersiva (EDS) Sirius-Gresham. A amostra foi previamente metalizada com uma película de ouro em uma fita de carbono dupla face em um equipamento Emitech K550. As micrografias das análises de MEV foram obtidas sob voltagem de 20 kv, numa distância de 15 mm e corrente do feixe de elétrons de 90 μ A. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências-UFPA.

Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é denominada “experimento dos 11 pontos”.⁸ Que consistiu em uma mistura de 50 mg da biomassa em estudo em 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em onze tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL, cada um em diferentes condições de pH inicial (1 a 11) ajustados com soluções 0,1 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH. A suspensão aquosa foi agitada a 100 rpm, por 24 horas em mesa agitadora LabLine 3520. Finalizado o período de agitação o pH final foi medido. O valor do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi estimado através do gráfico da ΔpH em função do pH inicial.

2.3. Experimentos de biossorção

Influência do pH

Foram pesadas 63 frações de 0,1000 g do biossorvente (7 para cada metal em triplicata) em tubos de centrífuga de 50 mL e adicionado 20 mL da solução monoelementar dos íons metálicos na concentração de 80 mg L⁻¹. O pH foi ajustado para valores na faixa de 2 a 8 pela adição de soluções de HCl e/ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ medidos em pHmetro (Quimis) em temperatura ambiente. As suspensões foram mantidas em agitação em uma mesa agitadora (3520, Lab Liner shaker) por 6 h para o íon Cu(II) e Zn(II) e 1 h para o íon Ni(II) a 150 rpm; essas condições foram definidas com base

nos experimentos da massa do biossorvente e tempo de contato. Em seguida, as amostras foram filtradas e a concentração dos íons metálicos foi avaliada na fase líquida por FAAS.

A taxa de retenção do metal adsorvido foi calculada através do decréscimo da concentração dos íons metálicos no meio a partir da concentração inicial (C_i) e da concentração em equilíbrio (C_e) após o contato com o biossorvente, conforme mostra a Equação 1:

$$\% \text{ Retenção} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Influência do pH tempo e cinética de adsorção

Preparação das suspensões aquosas

Foram pesadas 72 frações de 0,1000 g do biossorvente (8 para cada metal em triplicata) em tubos de centrífuga de 50 mL e adicionado 20 mL de solução monoelementar dos íons metálicos na concentração de 80 mg L⁻¹ em temperatura ambiente, em pH 5,0 para os íons Cu(II) e Ni(II) e pH 6,0 para o íon Zn(II), de acordo com os ensaios de influência do pH. As suspensões aquosas foram agitadas e alíquotas coletadas nos intervalos de tempo de 1, 3, 6, 9, 12, 18 e 24 h, filtradas e a concentração dos íons metálicos medidos por FAAS.

Modelos aplicados na avaliação das ordens das reações de adsorção

As reações de adsorção nos sistemas investigados envolvem interfaces sólidos e líquidos e por isso na avaliação da ordem da reação de sistemas com essas características podem ser aplicados métodos adequados a sistemas homogêneos ou heterogêneos.^{21,22} Neste estudo cinético foram aplicados os métodos de pseudo primeira ordem de Lagergren²³ e pseudo segunda ordem de Ho e McKay²⁴ ambos relatados na literatura para biossorventes. O modelo de Lagergren é descrito pela Equação 2:

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

onde q_e representa a quantidade adsorvida retida no sólido no equilíbrio (mg g⁻¹); q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min) em

(mg g⁻¹); K₁ é a constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem (min⁻¹)

O modelo de Ho e McKay²⁴ é descrita pela Equação 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

onde K₂ é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem dada em (mg g⁻¹). A avaliação das ordens das reações foi feita a partir de ajustes dos dados experimentais por regressão linear.

Ensaio de adsorção

Os ensaios foram realizados em concentrações iniciais variando de 20 até 150 mg L⁻¹ para os íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) a fim de se obter a capacidade máxima de saturação da biomassa. Foram pesadas 54 frações de 0,1000 g (6 para cada metal em triplicata) e 20 mL de solução monoelementar dos íons metálicos em pH 5 para Cu(II) e Ni(II) e pH 6 para Zn(II). Decorrido o tempo, as concentrações de equilíbrio foram determinadas por FAAS. A capacidade de adsorção do adsorvente, q_e (mg do metal/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos, usando a Equação 4,

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

Onde, C_i e C_e são as concentrações inicial e equilíbrio (mg L⁻¹); respectivamente, V é o volume da solução (L); m é a massa do biossorvente (g).

Modelos de isothermas aplicados ao equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, usando as equações na forma linearizada. A isoterma de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção em superfícies homogêneas, assumindo a uniformidade da superfície dos adsorventes e todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente idênticos. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 5.²⁵

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{máx.}}} + \frac{1}{q_{\text{máx.}} \times K_L} \quad (5)$$

onde, C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg L⁻¹), q_e é a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), q_{máx} (mg g⁻¹) e K_L (L mg⁻¹) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtido a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio (K_R), definido pela Equação 6, indica se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável, por meio da relação²⁶

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (6)$$

onde, C_i é a concentração inicial do íon (mg L⁻¹) e K_R é a constante de afinidade estimada pela equação de Langmuir. De acordo com os valores de K_R, os processos de adsorção podem ser considerados como favoráveis (0 < K_R < 1), não favorável (K_R > 1), linear (K_R = 1 e irreversível (K_R = 0)

A equação modelo de Freundlich é aplicada para descrever o equilíbrio de sistemas heterogêneos. É expressa pela Equação 7:²⁷

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

onde q_e representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio (mg g⁻¹), C_e é a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹), n indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e KF (mg g⁻¹) pode sugerir a adsorção do íon no material.

Energia livre de Gibbs

Em diversos estudos de adsorção, a constante de Langmuir tem sido utilizada como a constante de equilíbrio e assim usada para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), representada pela Equação 8,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (8)$$

onde ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs (kJ mol⁻¹), R a constante universal dos gases (8,314 J. K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (K), e K_L é a constante de Langmuir (L mol⁻¹). O sinal de ΔG° indica se a reação é espontânea ou não, e se o processo é de natureza química ou física.⁴⁹

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização morfológica

Na Figura 2 é possível visualizar que o biossorbente apresenta irregularidades e furos tubulares grandes que indicam a presença de poros em toda a sua superfície, que é compatível com biomassas que possuem em sua estrutura lignina, celulose e lignocelulose.²⁸ Essa disposição estrutural pode favorecer a aderência dos íons metálicos presentes em soluções aquosas nas diferentes seções da superfície irregular do biossorbente. A presença de poros e rugosidades na superfície do resíduo proporciona uma boa capacidade de biossorção o que é corroborado por vários outros estudos.²⁸⁻³⁰

Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o pó do caroço de açaí foi estimado graficamente em torno de 5,45, valor aproximado foi obtido por Gonçalves Jr.²⁸ para o endocarpo de açaí em 5,09. O pH_{PCZ} é o pH da solução em equilíbrio com o biossorbente no qual a carga elétrica da superfície é nula. Observa-se que para valores de pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície do biossorbente apresenta cargas positivas e cargas negativas quando o pH do meio for maior que o pH_{PCZ} .³¹ Esse parâmetro nos revela qual a natureza do adsorvato que o adsorvente irá adsorver melhor. Logo, o caroço de açaí por apresentar superfície com maior concentração de cargas negativas adsorverá com maior eficiência cátions, que é o caso dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II).⁹

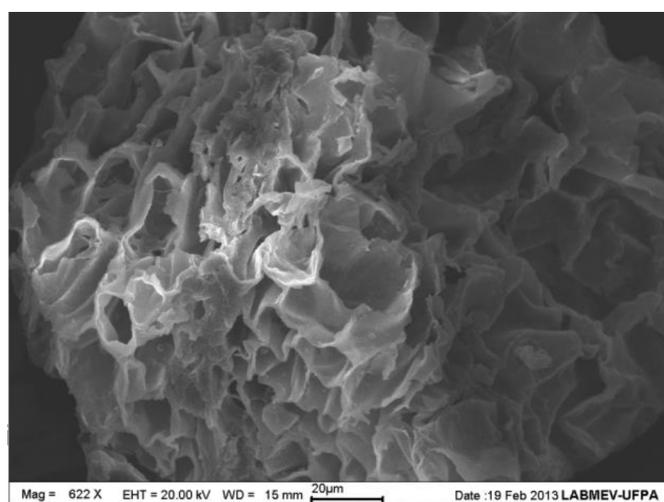


Figura 2. Micrografia do pó do caroço de açaí (60 mesh)

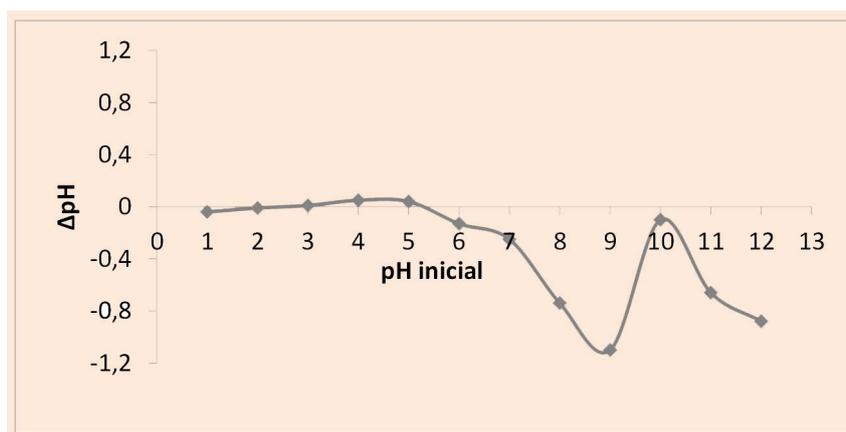


Figura 3. Determinação do pH no ponto de carga zero do caroço de açaí

3.2. Influência do pH

Na Figura 4 são apresentados os resultados da influência do pH na capacidade de remoção dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II).

Os resultados obtidos mostraram que para o íon Cu(II) o aumento no valor de pH influencia no índice de remoção, atingindo a capacidade máxima de biossorção a pH 6,0 (98,7 %). Para o íon Zn(II) a maior capacidade adsortiva é observada em valor de pH 7,0 (35,0 %). No caso do Ni(II), os resultados obtidos indicam que no pH 5 (25,2 %) ocorreu a maior capacidade adsortiva.

Empregando os valores do $K_{ps} = 2,2 \cdot 10^{-20}$, $2,0 \cdot 10^{-17}$ e $5,48 \cdot 10^{-16}$ para os hidróxidos de Cu(II), Zn(II) e Ni(II)^{32,33} e, considerando as concentrações molares referentes a 80 mg L^{-1} para cada íon, os valores de pH nos quais iniciaria a precipitação dos respectivos hidróxidos seria 5,62; 7,11 e 7,80. De acordo com os resultados do estudo do pH_{PCZ} a biossorção destes íons dependerá da presença de grupos aniônicos na superfície do biossorvente a qual apresentou um pH_{PCZ} = 5,45; entretanto, nesta faixa de pH pode ocorrer a precipitação dos hidróxidos metálicos insolúveis tanto na solução como na superfície do biossorvente. Assim, o valor de pH 5,0 foi selecionado para avaliar a biossorção dos íons Cu(II) (51,5 %) e Ni(II) (25,2 %) e pH 6,0 para o íon Zn(II) (33,5 %) para evitar a influência do processo de precipitação, acredita-se que nesta faixa de pH, apesar da superfície do biossorvente possuir a maior parte de seus grupos superficiais protonados, não haverá excesso de carga positiva, o que favoreceria os processos de troca iônica e de interação de natureza eletrostática.⁹ Valores de pH entre 5 - 7 tem sido relatados na literatura

como os mais eficientes na remoção de metais por biomassas residuais como biossorventes.³⁴⁻³⁸

3.2. Influência do tempo e estudo cinético

O efeito do tempo de contato na capacidade de remoção dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) pelo caroço de açaí foi avaliado e os resultados estão apresentados na Figura 5.

Analisando-se os resultados obtidos, embora a biossorção dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) pelo caroço de açaí atinja um percentual máximo de remoção com o tempo de 6 horas de agitação (68,8 %, 14,5 % e 27,4 %), respectivamente, para os três íons analisados, para os ensaios posteriores foram adotados os tempos de 6 horas para os íons Cu(II) e Zn(II) e o tempo de 1 hora para o íon Ni(II). Justifica-se a escolha do tempo de 1h para o Ni(II) em virtude dos valores dos percentuais entre 6 horas (27,4 %) e 1 hora (25,2 %) não diferirem muito, visando a otimização do processo.

Em função dos dados obtidos nos ensaios do tempo de contato foram avaliados o mecanismo de interação dos metais com o biossorvente, através dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem utilizados para biossorventes.⁶ Com base nos valores dos coeficientes angular e linear, obtidos a partir dos ajustes lineares dos dados experimentais, foram então calculadas as constantes de velocidade e os outros parâmetros da cinética de biossorção para os íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) (Tabela 1).

Os dados experimentais não apresentam um bom ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem, para os íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II), avaliados por seus coeficientes de correlação (R^2) de

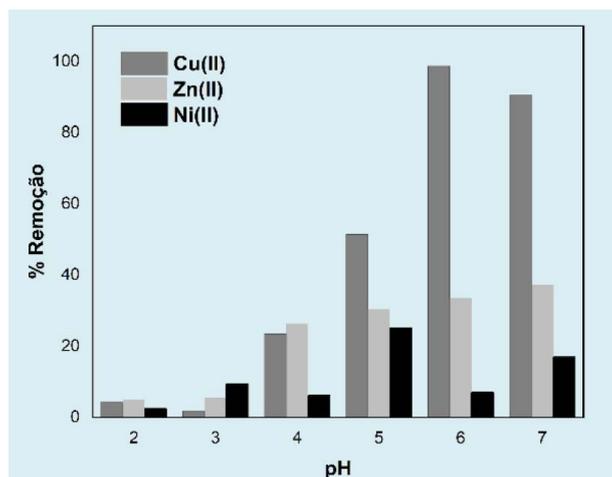


Figura 4. Influência do pH na remoção dos íons Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺

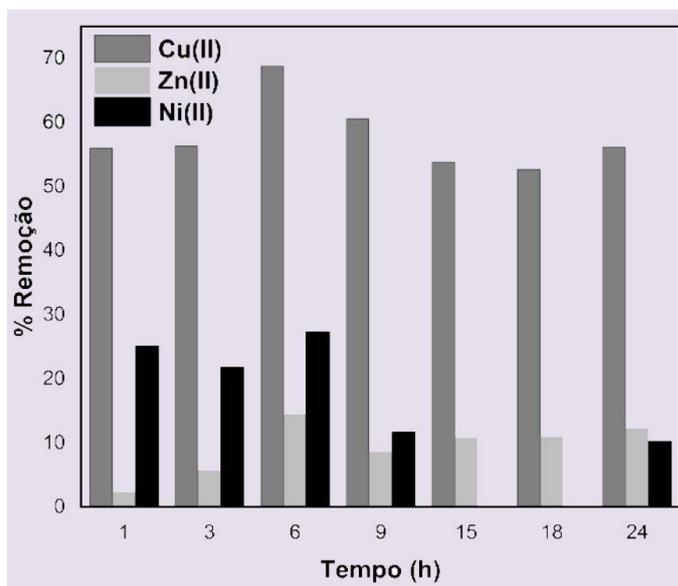


Figura 5. Influência do tempo na remoção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os íons Cu(II) , Zn(II) e Ni(II) no caroço do açaí

Metal	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			q_{exp}
	q_e	K_1	R^2	K_2	q_e	R^2	
Cu(II)	0,8604	$7,71 \cdot 10^{-5}$	0,3829	$0,403 \cdot 10^1$	11,33	1,0000	11,32
Zn(II)	0,3065	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,6684	$0,417 \cdot 10^{-1}$	2,36	1,0000	2,36
Ni(II)	0,8181	$9,12 \cdot 10^{-4}$	0,8827	$0,370 \cdot 10^{-1}$	5,67	1,0000	5,67

0,3829, 0,6684 e 0,8827, respectivamente. Os resultados mostraram que os valores de q_e experimental apresentam concordância com os valores q_e teóricos calculados para o modelo de pseudo segunda ordem, o qual forneceu o melhor coeficiente de correlação linear ($R = 1$). Esses resultados indicam que o modelo de pseudo segunda ordem é o mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Resultados similares têm sido reportado por outros autores na remoção de íons metálicos por biomassa.^{4,9,38} Observar-se que a velocidade de reação, expressa pela constante da reação K_2 mostra que a sorção dos íons metálicos pela biomassa segue uma ordem: $\text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$, indicando que o íon Zn(II) necessita de uma maior quantidade de biomassa para remover 1 mg em um período de 6 h sob condições semelhantes a do íon Cu(II) .

De acordo com dados na literatura a etapa limitante do processo de adsorção pelo modelo de pseudo segunda ordem envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.⁹

3.3. Equilíbrio de adsorção

O ajuste linear dos dados de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II) , Zn(II) e Ni(II) no caroço de açaí, obtidos a partir dos modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, estão indicados na Tabela 2.

O processo de adsorção para os íons Cu(II) e Zn(II) foi melhor descrito pelo modelo de isoterma de Freundlich, com valores de R^2 aceitáveis. Os valores de n que são relativos à distribuição de íons unidos aos sítios ativos na biomassa, indicam que a biossorção é um processo favorável sob as condições experimentais testadas.⁷

O íon Ni(II) apresentou melhor correlação com o modelo de Langmuir, com $R^2 = 0,9899$ indicando que a adsorção não ocorre além de uma monocamada e que todos os sítios de adsorção são equivalentes com superfície uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos.⁷

O fator de separação K_{sp} , calculados a partir da Equação 6 para os íons Cu(II) , Zn(II) e Ni(II) apresentam valores inferiores a unidade 0,28, 0,54

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich no caroço de açaí

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{máx}$	KL	R ²	K _F	n	R ²
Cu(II)	15,77	1,75.10 ⁻²	0,8944	0,667	1,66	0,9658
Zn(II)	24,69	5,47.10 ⁻³	0,9722	0,289	1,36	0,9980
Ni(II)	3,30	3,25.10 ⁻¹	0,9899	1,080	3,64	0,8650

e 0,02, respectivamente. Este parâmetro ($0 < K_R < 1$) sugere o favorecimento da adsorção para os sistemas utilizando o caroço de açaí como bioissorvente.²⁶

Uma maneira de se comparar a eficiência de um material adsorvente é analisar a capacidade que este tem de remover um certo poluente. Esta capacidade de adsorção ($q_{máx}$) é expressa em quantidade de poluente removido por quantidade de adsorvente utilizado ($mg\ g^{-1}$).⁴⁰ A comparação dos resultados da capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$), obtidos neste estudo em relação a alguns bioissorventes encontrados na literatura podem ser vistos nas Tabelas 3,4 e 5.

A Tabela 3 apresenta uma variedade de biomassas que tem sido estudada como bioissorventes. Quando se compara o caroço de açaí utilizado neste estudo com os bioissorventes

citados na referida Tabela, observa-se que a casca de noz pecã se destaca, apresentando uma maior capacidade adsorvente, porém este não se encontra tão facilmente em nossa região. Com relação aos outros bioissorventes, o caroço de açaí apresenta um bom resultado de capacidade adsorvente igual a 15,77 $mg\ g^{-1}$ superior aos demais bioissorventes.

Analisando os dados na Tabela 4 é possível verificar que o valor da capacidade máxima de adsorção para a cinza da casca do arroz empregado por Chaves *et al.*⁴⁰ foi o maior valor encontrado 138,50 $mg\ g^{-1}$ entre os bioissorventes analisados, confirmando a boa adsorção em materiais com superfícies ativadas. Em relação as biomassas *in natura*, o caroço do açaí se mostrou melhor bioissorvente, apresentando $q_{máx} = 24,69\ mg\ g^{-1}$, superior a fibra do coco verde com $q_{máx} = 4,9\ mg\ g^{-1}$,³⁴

Tabela 3. Comparação de $q_{máx}$ entre diferentes bioissorventes para o íon Cu(II)

Bioissorvente	$q_{máx}$	pH	T(°C)	C _{biomassa} (g L ⁻¹)	C _i (mg L ⁻¹)	Ref.
Casca de noz pecã	91,2	5,5	25	5	10 - 1000	48
Casca de arroz	6,02	5,0	25	5	70	9
Bagaço de caju	2,75	5,0	28	50	-	4
Casca de coco verde	2,76	5,0	TA*	30	100	38
Folha de Samambaia	10,30	-	30	4	150	39
Caroço de açaí	15,77	5,0	TA*	5	80	Esse estudo

*TA : Temperatura ambiente

Tabela 4. Comparação de $q_{máx}$ entre diferentes bioissorventes para o íon Zn(II)

Bioissorvente	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	pH	T(°C)	C _{biomassa} (g L ⁻¹)	C _i (mg L ⁻¹)	Ref.
Casca de noz pecã	82,8	5,5	25	4,0	100-1000	48
Cinza da casca do arroz	138,50	4,6	TA*	50,0	100-1000	40
Carvão de osso de boi	65,48	3,0	30	1,5	50-150	41
Fibras do coco verde	4,90	5,0	TA*	16,7	100-500	34
Serragem de tronco de árvore	22,78	5,0	TA*	40,0	10-200	42
Casca de arroz	12,41	3,5	25	1,0	25	43
Pó da casca do coco	17,86	-	30	5,0	5-200	44
Caroço de açaí	24,69	6,0	TA*	5,0	80	Esse estudo

*TA : Temperatura ambiente

Tabela 5. Comparação da capacidade de remoção entre diferentes biossorventes para o íon Ni(II).

Biossorvente	$q_{m\acute{a}x.}$	pH	T(°C)	$C_{biomassa}$ (g L ⁻¹)	C ⁱ	Ref.
Bagaço de cana modificado	89,28	5,8-6,5	TA*	1,0	200	45
Cianobactéria <i>Oscillatoria laete-virens</i>	84,75	5,0	28	1,0	25–200	46
Carvão de osso de boi	65,78	3,0	30	1,5	50–150	41
Fungo <i>Trichoderma viride</i>	37,00	4,5	29,85	5,0	100	47
Fibras do coco	6,20	5,0	TA*	16,7	100–500	34
Resíduos de chá	1,07	5,0	TA*	6,6	10–50	35
Caroço do açaí	3,30	5,0	TA*	5,0	80	Esse estudo

*TA: Temperatura ambiente

casca do arroz com $q_{m\acute{a}x.} = 12,41 \text{ mg g}^{-1}$ ⁴³ e serragem de tronco de árvore com $q_{m\acute{a}x.} = 22,78 \text{ mg g}^{-1}$ ⁴²

A Tabela 5 apresenta o levantamento de valores de capacidade máxima de adsorção para variados biossorventes utilizados na remoção do íon Ni(II).

A cianobactéria *Oscillatoria laete-virens*,⁴⁶ apresentou o valor mais elevado de $q_{m\acute{a}x.}$, sendo este igual a $84,75 \text{ mg g}^{-1}$. Trata-se de um caso de biomassa ativa onde a bioacumulação está ligada ao sistema de defesa do microrganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica e a interação entre o metal e o microrganismo se dá através do metabolismo deste, propiciando uma maior adsorção.⁷ Assim como superfícies modificadas quimicamente apresentam boa capacidade de remoção como o bagaço de cana modificado estudado por Assis⁴⁵, que apresentou capacidade de adsorção máxima superior à da cianobactéria ($89,28 \text{ mg g}^{-1}$).

Para biomassas *in natura* como fibra do coco³⁴ e resíduos de chá,³⁵ os valores de $q_{m\acute{a}x.}$ para o íon níquel foram menos expressivos assim como para o caroço de açaí, em comparação a capacidade de adsorção máxima do íon zinco para biossorventes *in natura*.

Energia Livre de Gibbs

O valor em módulo de ΔG° permite indicar a espontaneidade dos processos de adsorção e se o processo é químico ou físico⁴⁹. Os seguintes processos são indicados de acordo com valores de ΔG° : fisissorção se $\Delta G^\circ < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$; quimissorção junto com fisissorção se $\Delta G^\circ = 20$ a 80 kJ mol^{-1} ; quimissorção se os valores de ΔG° são superiores a 80 kJ mol^{-1} .⁴⁹

Neste estudo, utilizando-se o valor de K_L encontrados para os íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II), foram estimadas as energias livres de Gibbs

conforme a Equação 8, os valores obtidos para os íons metálicos são $-17,66$, $-14,81$ e $-24,58 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Assim, os processos caracterizam-se em termos de fisissorção para o Cu(II), Zn(II) e quimissorção juntamente com fisissorção para o Ni(II), e natureza espontânea.

4. Conclusões

Os experimentos realizados mostraram que capacidade de biossorção dos íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) foi influenciada pelo pH do meio, sendo observado os seguintes valores de pH para os íons Cu(II) e Ni(II) igual a 5,0, e pH 6,0 para o íon Zn(II). O tempo de equilíbrio foi alcançado com 6 h de contato para os íons Cu(II) e Zn(II) e o tempo de 1 h para o Ni(II). O processo de adsorção foi melhor ajustado ao modelo linear de Langmuir para o íon Ni(II), em relação aos íons Cu(II) e Zn(II) a isoterma de Freundlich é a que descreve melhor o processo de adsorção. O biossorvente removeu mais de 68 % de Cu(II), 33,5 % de Zn(II) e 25 % de Ni(II) presentes em solução aquosa.

A cinética de biossorção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) do caroço do açaí se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores negativos da energia livre de Gibbs para os íons metálicos, indicam que a biossorção é espontânea e caracterizando-se como fisissorção para o Cu(II) e Zn(II) e entre quimissorção a fisissorção para o Ni(II).

Os resultados apresentados podem ser considerados satisfatórios pois trata-se de uma biomassa residual abundante que não sofreu nenhuma modificação química prévia (*in natura*) o que reduz os gastos do processo de remoção e preparação do biossorvente, podendo ser empregado para tratamentos secundários de

efluentes industriais, e ainda contribuir para a diminuição do descarte inadequado desse material, minimizando os danos ambientais.

Agradecimentos

A PROPESP/UFPA pela concessão de bolsa IC (Programa ProDoutor) e à Vale pelos recursos financeiros do projeto (Edital 001-2010 FAPESPA/VALE S.A).

Referências Bibliográficas

- ¹Sari, A.; Tuzen, M. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164*, 1004. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos *Química Nova* **2002**, *25*, 1145. [[CrossRef](#)]
- ³Módenes, A. N.; Espinoza-Quiñones, F. R.; Lavarda, F. L.; Colombo, A.; Borba, C. E.; Leichtweis, W. A.; Mora, N. D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes* *Revista da Escola de Minas* **2013**, *66*, 355. [[Link](#)]
- ⁴Moreira, S. A.; Sousa, F. W.; Oliveira, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju *Química Nova* **2009**, *32*, 1717. [[CrossRef](#)]
- ⁵Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review *Chemical Engineering Journal* **2010**, *157*, 277. [[CrossRef](#)]
- ⁶Wan Ngha, W. S.; Hanafiah, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plants wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 3935. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷Boniolo, M. R.; Yamaura, M.; Monteiro, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio *Química Nova* **2010**, *33*, 547. [[CrossRef](#)]
- ⁸Rodrigues, R. F.; Trevezoli, R. L.; Santos, L. R. G.; Leão, V. A.; Botaro, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2006**, *11*, 21. [[CrossRef](#)]
- ⁹Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. de A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. de F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ *Química Nova* **2010**, *33*, 1279. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰De Sales, P. F.; Bertoli, A. C.; Pinto, F. M.; Magriotis, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: A busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1174. [[Link](#)]
- ¹¹Pino, G. A. H.; Mesquita, L. M. S. de; Torem, M. L.; Pinto, G. A. S. Biosorption of heavy metals by powder of green coconut Shell *Separation Science and Technology* **2006**, *41*, 3141. [[CrossRef](#)]
- ¹²Pino, G. H.; Torem, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – Estudo de caso *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* **2011**, *8*, 57. [[CrossRef](#)]
- ¹³Bezerra, V. S.; Silva, O. F.; Damasceno, L.F. *Resumos da II Jornada Científica Embrapa Amapá, Amapá, Brasil, 2016*. [[Link](#)]
- ¹⁴Bentes, E. dos S.; Homma, A. K. O.; Santos, C. A. N.; *Anais do 55º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Santa Maria, Brasil, 2017*. [[Link](#)]
- ¹⁵Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; *Produção e Extração Vegetal e da silvicultura*, v. 33. IBGE: Rio de Janeiro, 2018. [[Link](#)]
- ¹⁶Rogez, H.; *Açaí: Preparo, composição e melhoramento da conservação*. EDUFPA: Belém, 2000.
- ¹⁷Rodrigues, R. B.; Lichtenthäler, R.; Zimmermann, B. F.; Papagiannopoulos, M.; Fabricius, H.; Marx, F. Total oxidant scavenging capacity of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) seeds and identification of their polyphenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54*, 4162. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸Reis, B. O.; Silva, I. T.; Silva, I. M. O.; Rocha, B. R. P.; *Anais do 4º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, Brasil, 2002*. [[Link](#)]
- ¹⁹Teixeira, L. B.; Germano, V. L. C.; Oliveira, R. F. de; Furlan Júnior, J.; *Processo de compostagem a partir de lixo orgânico urbano e caroço de açaí*, Embrapa Amazônia Oriental: Belém, 2002. [[Link](#)]
- ²⁰Mesquita, A. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2013. [[Link](#)]
- ²¹Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering*, 3a ed., John Wiley & Sons: New York, 2000.
- ²²Lima, A. C. A. de; Nascimento, R. F.; Souza, F. F. de; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. Modified coconut shell fibers: A Green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *185*, 274. [[Link](#)]

- ²³ Ho, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* **2004**, *59*, 171. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Langmuir, I.; The adsorption of gases on p lane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Singh, T. S.; Pant, K. K.; Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* **2004**, *36*, 139. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Freundlich, H. M. F. Z. Über die adsorption in lösungen. *Physico Chemical* **1906**, *57*, 385. [[Link](#)]
- ²⁸ Gonçalves Júnior, A. C.; Coelho, G. F.; Schwantes, D.; Rech, A. L.; Campagnolo, M. A.; Miola, A.J. Biosorption of Cu(II) and Zn(II) with açaí endocarpo Euterpe oleracea M. in contaminated aqueous solution. *Acta Scientiarum. Technology* **2016**, *38*, 361 [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Boas, N. V.; Casarin, J.; Caetano, J.; Gonçalves Júnior, A. C.; Tarley, C. R. T.; Dragunski, D. C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadamia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2012**, *16*, 1359. [[Link](#)]
- ³⁰ Nacke, H.; Gonçalves Júnior, A. C.; Campgnolo, M. A.; Coelho, G. F.; Schwantes, D.; Santos, M. G. dos; Briesch Júnior, D. L.; Zimmermann, J. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) from water by *Jatropha curcas* L. as Biosorbent *Open Chemistry* **2016**, *14*, 103. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Moruzzi, R. B.; Lima, V. B.; Colombo, R.; Conceição, F. T.; Lanza, M. R. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro *Química Nova* **2014**, *37*, 1594 [[CrossRef](#)]
- ³² Fatibello Filho, O.; *Introdução aos Conceitos e Cálculos da Química Analítica*, Edufscar: São Paulo, 2013.
- ³³ Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- ³⁴ Monteiro, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares, Brasil, 2009. [[Link](#)]
- ³⁵ Aikpokpodion, P. E.; Ipinmoroti, R. R.; Omotoso, S. M. Evaluation of tea biomass for nickel contaminated waste water treatment. *Journal Soil Nature* **2010**, *4*, 7. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Mosquetta, R.; Ribeiro, G. C.; Munoz, R. A. A.; Coelho, N. M. M. Uso de amêndoas de baru (*Dypterix alata*) para remoção de Ni(II) em etanol combustível. *Química Nova* **2011**, *34*, 923. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Fontana, K. B.; Chaves, E. S.; Sanchez, J. D. S.; Watanabe, E. R. L. R.; Pietrobelli, J. M. T. A.; Lenzi, G. G. Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (Bixa Orellana) em soluções aquosas: Estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Química Nova* **2016**, *39*, 1078. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Souza, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Rosa, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova* **2007**, *30*, 1153. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Ho, Y. S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research* **2003**, *37*, 2323. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Chaves, T. F.; de Queiros, Z. F.; de Souza, D. N. R.; Girão, J. H. S.; Rodrigues, E. A. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorbente de Zn(II) em soluções aquosas. *Química Nova* **2009**, *32*, 1378. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Soares, D. A.; Seolatto, A. A.; Campos, T. M.; Nascimento, U. P. Adsorption study of Ni(II) and Zn(II) by activated bone char residue. *Water Science and Technology* **2013**, *68*, 1837. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴² Yusoff, S. N. M.; Azlan Kamari, A.; Putra, W.P.; Ishak, C. F.; Mohamed, A.; Hashim, N.; Md Isa, I. Removal of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected agricultural wastes: Adsorption and characterization studies. *Journal of Environmental Protection* **2014**, *5*, 289. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Zhang, Y.; Zheng, R.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Wong, P.K.; Ma, F. Biosorption of zinc from aqueous solution using chemically treated rice husk. *BioMed Research International* **2013**, *2013*, 1. [[Link](#)]
- ⁴⁴ Israel, U.; Eduok, U. M. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera* L) coir dust. *Archives of Applied Science Research* **2012**, *4*, 809. [[Link](#)]
- ⁴⁵ Assis, P. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2012. [[Link](#)]
- ⁴⁶ Das, S. Biosorption of chromium and nickel by dried biomass cyanobacterium *Oscillatoria laetes-virens*. *International Journal of Environmental Sciences* **2012**, *3*, 341. [[Link](#)]
- ⁴⁷ Sujatha, P.; Kalarani, V.; Kumar, B. N. Effective biosorption of nickel(II) from aqueous solutions using *Trichoderma viride*. *Journal of Chemistry* **2013**, *2013*, 1. [[Link](#)]

⁴⁸ Vaghetti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cunha, B. M. da; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions *Journal of Hazardous Material* **2009**, *162*, 270. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁴⁹ Cardoso, V. M. M.; Lemos, V. P. Adsorção simultânea do Cu(II), Zn(II) e Ni(II) em argilas da formação Solimões. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 169 [[CrossRef](#)]