UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SAMUEL BRITO SOUZA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ENDOCARPO DO FRUTO DE TUCUMÃ (*Astrocaryum aculeatum)* NA REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II) EM MEIO AQUOSO

MANAUS

2021

SAMUEL BRITO SOUZA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ENDOCARPO DO FRUTO DE TUCUMÃ (*Astrocaryum aculeatum)* NA REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II) EM MEIO AQUOSO

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Profa. Dra. Kiki Pinheiro Melo Braga

MANAUS

2021

Ficha Catalográfica
Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

S729a Souza, Samuel Brito
AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ENDOCARPO DO FRUTO DE TUCUMÃ (Astrocaryum aculeatum) NA REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II) EM MEIO AQUOSO / Samuel Brito Souza. Manaus : [s.n], 2021.
50 f.: color.; 30 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química - Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2021.
Inclui bibliografia
Orientador: Braga, Kiki Pinheiro Melo

1. Biossorção. 2. Endocarpo do Fruto Astrocaryum aculeatum. 3. Isotermas de Adsorção. I. Braga, Kiki Pinheiro Melo (Orient.). II. Universidade do Estado do Amazonas. III. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ENDOCARPO DO FRUTO DE TUCUMÃ (Astrocaryum aculeatum) NA REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II) EM MEIO AQUOSO

Elaborado por Jeane Macelino Galves - CRB-11/463

SAMUEL BRITO SOUZA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ENDOCARPO DO FRUTO DE TUCUMÃ (*Astrocaryum aculeatum)* NA REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II) EM MEIO AQUOSO

Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação em Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas

Banca Examinadora:

Kiki Pinheiro Melo Braga

Profa. Dra. Kiki Pinheiro Melo Braga

Douglas Alberto R. de Castro

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro – CEULM

Regina Yanako Moriya

Profa. Dra. Regina Yanako Moriya – UEA

Conceito: Aprovado

Manaus, 23 de Julho de 2021

Dedico este trabalho aos meus pais por sempre me incentivarem a estudar e a lutar pelos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca ter me deixado faltar a fé e me permitir alçar voos tão altos que eu nunca pude imaginar.
Ao meus pais por serem exemplo, por sempre me apoiarem e fazerem de tudo para me ajudar a alcançar meus objetivos.
A toda a minha família por sempre acreditarem em mim e sempre me incentivarem a estudar, me ajudando toda vez que fosse necessário.
À minha orientadora, professora Dra. Kiki Braga por ter aceitado me orientar neste trabalho, por ter me ajudado e compartilhado todo conhecimento necessário sempre que precisei.
Ao professor Msc. Philipi Cavalcante Ricardo pelo conhecimento transmitido e por me acalmar em horas difíceis.
Ao pessoal do laboratório da sala C-38 que me ajudaram e incentivaram na realização deste trabalho. Em especial ao pessoal do grupo de pesquisa Química Aplicada a Tecnologia que sempre mostraram dispostos em me ajudar seja com um reagente ou vidraria.
Ao pessoal do laboratório Ilum que me ajudaram no uso do potenciostato que foi utilizado no procedimento.
À técnica Sara por me ajudar quanto aos reagentes, equipamento e as atividades laboratoriais em geral.
A todos os meus professores da graduação por terem compartilhado o conhecimento e contribuído para a minha formação como Engenheiro Químico.
A Universidade do Estado do Amazonas por ter cedido suas dependências, materiais e corpo de docentes para a minha formação.
Aos meus amigos que me apoiaram e incentivaram desde o começo do curso, que não soltaram minha mão e me tranquilizaram quando tudo parecia perdido.
Muito Obrigado!

RESUMO

O aumento da poluição devido ao descarte incorreto de resíduos contendo metais pesados, tanto por parte das indústrias quanto por parte do lixo urbano, tem despertado uma grande preocupação com a contaminação química de rios e solos, uma vez que esses metais, são tóxicos e perigosos à saúde humana e também a outros organismos vivos. Além disso, outro problemática são às baixas concentrações, próximas de 2 mg/L, que se encontram e a resistência que oferecem aos métodos usuais de tratamento de efluentes. Logo, torna-se necessário a busca de métodos alternativos e de menor custo no tratamento de efluentes. Dentre esses métodos, pode-se citar a biossorção, que é um método mais barato e que utiliza-se de biomassa residual. Sendo assim, o objetivo deste trabalho, foi verificar se o endocarpo do fruto *Astrocaryum aculeatum* pode ser utilizado como material biossorvente na remoção do íon níquel (II) em meio aquoso. Para isso, fez-se um planejamento experimental, visando determinar as melhores condições para o processo de adsorção. Também foi realizado ensaios para as isotermas de adsorção, ajustando os dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich para avaliar se a remoção de níquel (II) pelo endocarpo do fruto *Astrocaryum aculeatum* é favorável. A obtenção do material biossorvente foi iniciado a partir da secagem em estufa a 55 °C por 3 dias, seguido de nova secagem do endocarpo a 55 °C por mais 1 dia, em seguida foram triturados em moinho de facas e foi realizado análise granulométrica utilizando peneiras de diferentes aberturas, variando de 2 a 0,125 mm. Para os ensaios do planejamento experimental, foram estudadas as variáveis concentração de níquel (II) e quantidade de biossorvente, variando as concentrações 50 a 150 mg/L de níquel (II) e carga de biossorvente de 0,25 a 0,75 g, as amostras foram agitadas mecanicamente por 4 horas e centrifugadas por 20 minutos a 4000 rpm, os ensaios foram realizados a temperatura de 25 °C. Já as condições do processo para os ensaios das isotermas de adsorção foram: carga de biossorvente de 0,50 g; temperatura de 25 °C; tempo de agitação de 4 horas com agitação mecânica de 200 rpm. Encerrado o tempo do ensaio de adsorção, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 20 minutos. O método usado para quantificação de níquel (II) em solução aquosa foi a voltametria cíclica no aparelho potenciostato. Comprovou-se a eficácia do uso do endocarpo do fruto de tucumã para a adsorção do níquel (II). As capacidades de adsorção obtidas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich foram de 714,29 $mg.g^{-1}$ e 0,0116 $L.mg^{-1}$, respectivamente, onde os ensaios de biossorção foram melhor ajustados ao modelo de Freundlich.

Palavras-chave: Biossorção, Endocarpo do Fruto *Astrocaryum aculeatum*, Isotermas de Adsorção.

ABSTRACT

The increase in pollution due to the incorrect disposal of waste containing heavy metals, both by industries and by urban waste, has aroused a great concern with the chemical contamination of rivers and soils, since these metals are toxic and dangerous human health and also other living organisms. In addition, another problem is the low concentrations, close to 2 mg/L, which are found and the resistance they offer to the usual methods of effluent treatment. Therefore, it becomes necessary to search for alternative and lower cost methods in the treatment of effluents. Among these methods, we can mention biosorption, which is a cheaper method that uses residual biomass. Therefore, the objective of this work was to verify if the endocarp of Astrocaryum aculeatum fruit can be used as a biosorbent material in the removal of nickel (II) ion in aqueous medium. For this, an experimental planning was made, aiming to determine the best conditions for the adsorption process. Tests for the adsorption isotherms were also carried out, fitting the experimental data to the Langmuir and Freundlich models to assess whether the removal of nickel (II) by the endocarp of the Astrocaryum aculeatum fruit is favorable. Obtaining the biosorbent material was started by drying in an oven at 55 °C for 3 days, followed by drying the endocarp at 55 °C for another day, then they were crushed in a knife mill and particle size analysis was performed using sieves of different openings, ranging from 2 to 0.125 mm. For the experimental design tests, the variables nickel (II) concentration and amount of biosorbent were studied, ranging from 50 to 150 mg/L of nickel (II) and biosorbent load from 0.25 to 0.75 g, the samples were mechanically shaken for 4 hours and centrifuged for 20 minutes at 4000 rpm, the tests were carried out at a temperature of 25 °C. The process conditions for the adsorption isotherm tests were: 0.50 g biosorbent load; temperature 25°C; stirring time of 4 hours with mechanical stirring of 200 rpm. At the end of the adsorption assay, the samples were centrifuged at 4000 rpm for 20 minutes. The method used to quantify nickel (II) in aqueous solution was cyclic voltammetry in the potentiostat device. The effectiveness of using tucumã fruit endocarp for nickel (II) adsorption was proven. The adsorption capacities obtained from the Langmuir and Freundlich models were 714.29 $mg.g^{-1}$ and 0.0116 $L.mg^{-1}$, respectively, where the biosorption tests were better fitted to the Freundlich model.

Keywords: Biosorption, Astrocaryum aculeatum Fruit Endocarp, Adsorption Isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de zeólitas..... 19
Figura 2 - Esquema do processo de biossorção..... 23
Figura 3 - Frutos de *Astrocaryum aculeatum*..... 25
Figura 4 - Estufa de marca Tecnal..... 28
Figura 5 - Moinho de facas de marca Marconi..... 29
Figura 6 - Biossorvente obtido a partir da moagem do endocarpo do fruto de *Astrocaryum aculeatum*..... 30
Figura 7 - Potenciostato de marca Autolab..... 31
Figura 8 - Parâmetros Voltamétricos..... 32
Figura 9 - Centrífuga de marca Eppendorf..... 34
Figura 10 - Comportamento da curva padrão de Ni^{2+}..... 38
Figura 11 - Superfície de resposta para as variáveis concentração de metal e quantidade de biossorvente em relação ao percentual de níquel (II) removido..... 40
Figura 12 - Superfície de resposta com valor do ensaio número 10 substituído por 94,75% 41
Figura 13 - Forma linear da isoterma de Langmuir..... 42
Figura 14 - Forma linear da isoterma de Freundlich..... 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos de metais em águas residuais segundo o CONAMA..... 14
Tabela 2 - Classificação granulométrica do biossorvente..... 30
Tabela 3 - Adições sucessivas para obtenção da curva padrão..... 33
Tabela 4 - Fatores e níveis para o planejamento experimental..... 35
Tabela 5 - Matriz de planejamento composto central..... 35
Tabela 6 - Classificação granulométrica do biossorvente..... 36
Tabela 7 - Dados para obtenção da curva padrão de Ni^{2+}..... 37
Tabela 8 - Compilação de dados para a análise estatística do planejamento fatorial..... 39
Tabela 9 - Dados obtidos para as isotermas de adsorção..... 42
Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção..... 43

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
Å	Angstrom
As	Arsênio
Ba	Bário
B	Boro
Cd	Cádmio
Pb	Chumbo
Cl	Cloro
Cu	Cobre
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr^{6+}	Cromo hexavalente
Cr^{3+}	Cromo trivalente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
EST	Escola Superior de Tecnologia
Sn	Estanho
Fe	Ferro
Mn	Manganês
Hg	Mercúrio
Ni	Níquel
Ag	Prata
Se	Selênio
$NiSO_4$	Sulfato de Níquel
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UA	Unidades de altura
Zn	Zinco total

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 13

2 REVISÃO DE LITERATURA..... 14

2.1 ASPECTOS AMBIENTAIS..... 14

2.2 METAIS PESADOS..... 15

2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO..... 15

2.3.1 Extração Iônica Líquido-Líquido..... 15

2.3.2 Extração Sólido-Fluido..... 16

2.3.3 Adsorção..... 16

2.4 ADSORVENTES..... 18

2.4.1 Zeólitas..... 18

2.4.2 Carvão Ativado..... 19

2.4.3 Resinas Trocadoras Iônicas..... 20

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... 20

2.5.1 Modelo de Langmuir..... 20

2.5.2 Modelo de Freundlich..... 21

2.6 BIOSSORÇÃO..... 22

2.7 BIOMASSA..... 24

2.7.1 *Astrocaryum aculeatum*..... 25

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... 26

2.8.1 Planejamento composto central..... 26

2.9 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS..... 27

3 MATERIAL E MÉTODOS..... 28

3.1 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE..... 28

3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES..... 30

3.3 CURVA ANALÍTICA..... 31

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE BIOSSORÇÃO..... 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 36

4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA..... 36
4.2 CURVA ANALÍTICA DO NÍQUEL..... 36
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II)..... 38
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... 41
5 CONCLUSÃO..... 45
6 PERSPECTIVAS..... 46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 47

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos dos processos industriais, agrícolas, bem como o descarte inadequado de resíduos contribuem de forma significativa para o aumento da concentração de íons metálicos em corpos d'água, tendo como consequência a contaminação de ecossistemas aquáticos. Estes poluentes não biodegradáveis, em concentrações superiores as permitidas pela legislação, podem causar diversas doenças e graves problemas fisiológicos, como é o caso do níquel, que segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em concentrações acima de 2,0 mg/L impacta negativamente o meio ambiente e os seres vivos. (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002)

Efluentes que possuem níquel em sua composição, não devem ser descartados na rede pública para receberem o mesmo tratamento que o esgoto doméstico, pois, geralmente oferecem resistência aos métodos de degradação biológica, ou ainda não são removidos efetivamente por métodos físico-químicos de tratamento. Para atender os parâmetros previstos pela legislação para o descarte de efluentes em corpos hídricos, o processo de biossorção surge como alternativa complementar aos métodos convencionais de remoção de metais pesados. (SIQUEIRA; SILVA; SILVA, 2011)

A problemática apresentada acima, desperta para a necessidade de utilizar métodos alternativos de remoção de metais pesados contidos em efluentes industriais, com materiais adsorventes de baixo custo. Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho, consiste estudar a eficiência na remoção do íon níquel (II) em solução aquosa através da biossorção utilizando endocarpo do fruto Astrocaryum aculeatum como biossorvente e os objetivos específicos são:

i. Investigar a capacidade adsortiva, do endocarpo do Astrocaryum aculeatum, na remoção do íon níquel (II);
ii. Avaliar se a voltametria cíclica pode ser utilizada para identificar e quantificar o íon níquel (II) em meio aquoso;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPECTOS AMBIENTAIS

Alguns metais têm em sua característica a alta toxicidade e geralmente são incompatíveis com boa parte dos tratamentos de efluentes existentes, seja biológico ou físico-químico. Dessa forma, efluentes que contenham esses metais em sua composição, não devem receber o mesmo tratamento do esgoto doméstico. No qual, as fontes de poluição por metais pesados mais pertinentes são originadas de efluentes industriais, de mineração e de lavouras. (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002)

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/11, estabelece a concentração máxima permitida de metais em águas residuárias e o padrão que os efluentes precisam ter para o seu lançamento em corpos hídricos (Tabela 1). Além desses limites, temos: pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40ºC, até 20 mg/L de óleos minerais, ausência de materiais flutuantes e não lançamento em águas de classe especial (EDLINGER, 2012)

Tabela 1 - Limites máximos de metais em águas residuais segundo o CONAMA.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr^{+6}
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr^{+3}
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Fonte: BRASIL (2011).

2.2 METAIS PESADOS

Os metais pesados existem nos ambientes aquáticos sob diversas formas. Entre elas estão a forma iônica e a forma de complexos solúveis, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Estes metais podem formar partículas coloidais minerais ou orgânicas, ficarem retidos no sedimento ou ainda se incorporarem à biota. A característica de interconversão entre tais formas depende de condições como: pH, temperatura, força iônica, presença de ligantes disponíveis, atividade biológica e da velocidade das correntezas. Sendo que, a diminuição da velocidade de fluxo vai favorece a sedimentação, enquanto que valores de pH abaixo de 4 e uma maior força iônica facilitam a precipitação. (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002)

O níquel (Ni) é um metal abundante na crosta terrestre, sendo caracterizado como metal pesado e com densidade de 8,5 g/cm³. Em sua forma metálica, o níquel tem coloração branco prateado, boa ductibilidade, maleável, grande resistência à corrosão e oxidação pelo ar, água e agentes alcalino. Os principais compostos de níquel, dentre outros vários, são óxido de níquel (NiO), hidróxido de níquel (NiOH), sulfato de níquel ($NiSO_4$) e cloreto de níquel ($NiCl_2$). Os sais de ácidos orgânicos fortes são solúveis em água, enquanto os sais de ácidos inorgânicos fracos são insolúveis em água. (GONZALEZ, 2016)

2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

2.3.1 Extração Iônica Líquido-Líquido

Além da denominação de extração líquido-liquido, este processo de separação pode ser encontrado também como extração por solvente. Uma mistura de líquidos pode ser separada, em alguns casos, através de solvente líquido. A solubilidade dos componentes da mistura no solvente é diferente em vários graus. Se tratando de um caso ideal, o componente no qual quer ser extraído é solúvel no solvente, e os demais componentes, insolúveis. (TADINI; TELIS; MEIRELLES; PESSOA FILHO, 2015)

Tadini e colaboradores (2015) diz ainda que a mistura inicial se torna mais refinada na medida que o soluto é extraído, assim como o solvente se torna o extrato à medida que capta o soluto. Se tratando de um caso real, todos os componentes são de certa forma solúveis uns nos outros, e a separação é viável quando existem solubilidades significativamente

diferentes. Nos dois casos o componente não extraído, o inerte, deve ser insolúvel para que se possa formar duas fases. Um exemplo seria, o processo do ácido acético em solução aquosa, onde o soluto é o ácido acético e o solvente éter isopropílico, mesmo que a água seja de certa forma, solúvel no éter, ela atua como papel de refinado, sendo basicamente insolúvel. (TADINI; TELIS; MEIRELLES; PESSOA FILHO, 2015)

Tadini e colaboradores (2015) concluiram que a extração por solvente é bastante utilizada para remover componentes indesejáveis de óleos lubrificantes e de algumas frações do petróleo na forma crua. Além disso, pode ser utilizada para separar o nióbio do tântalo, produzir ácido fosfórico concentrado, e outras aplicações. Neste processo podem ser empregados tanto equipamento em estágios, quanto equipamentos de contato contínuo. De maneira geral, é necessário tratar o extrato resultante para alcançar a concentração desejada.

2.3.2 Extração Sólido-Fluido

Misturas entre sólidos e líquidos são comuns tanto em indústrias e laboratórios. O preparo do café, preparo de sucos de frutas, filtros de ar, combustíveis e os diversos óleos para máquinas são exemplos de separação de sólidos dos fluidos. Nos laboratórios, o isolamento de precipitados, a filtração de borras após tratamento de resíduos contendo metais e a separação de produtos de síntese são exemplos característicos. Em contrapartida, na área industrial, exemplos de processos como a preparação de vacinas, alimentos e produtos farmacêuticos, refino de petróleo e tratamento de efluentes necessitam de etapas de separação sólido-fluido. (BASTOS; AFONSO, 2015)

2.3.2 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na

interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorvente. (NASCIMENTO et al., 2014)

Nascimento e colaboradores (2014) complementam que os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. E, por fim, o mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes.

Os métodos de adsorção se aplicam em casos em que um grande volume de produto não adsorvível contém pequenas quantidades de uma impureza que pode ser adsorvida. Essas impurezas podem ser gases ou líquidos. É essencial que o material adsorvente possua uma regeneração fácil, econômica e isenta de perigos tanto para o operador quanto ao ambiente. Além disso, os adsorventes precisam ser materiais sólidos particulados, de grande porosidade e alta superfície interna, para garantir uma alta capacidade de acomodar o adsorbato, como por exemplo o carvão ativo e a silicagel. (ISENMANN, 2013)

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química, ou ainda fisissorção e quimiossorção, respectivamente. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, essa interação pode ser atribuída às forças de Van der Waalls. Por outro lado, a adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que resulta em uma reação química. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato. Deve-se levar em consideração que, nem todas as moléculas presentes no fluido, podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas que possuem a capacidade de se ligar ao sítio ativo.

Para a adsorção em grande escala usa-se quase exclusivamente a fisissorção, por ser um processo que facilmente pode ser invertido. Materiais que entram em contato

quimicamente mais intenso com o adsorbato, como é o caso da quimissorção, por outro lado, são de regeneração mais difícil. (ISENMANN, 2013)

A clatratação é um fenômeno físico que tem encontrado aplicações na separação de misturas, com base na forma das moléculas. Clatrato sólido atrai e retém moléculas com uma forma particular. Por exemplo, um processo industrial separa o paraxileno do metaxileno pela captura do primeiro num clatrato. Estes dois compostos têm propriedades físicas e químicas quase idênticas, de modo que os processos convencionais de separação não podem ser utilizados. O clatrato pode ser considerado um tipo especial de adsorvente. (TADINI; TELIS; MEIRELLES; PESSOA FILHO, 2015)

2.4 ADSORVENTES

A adsorção é considerada uma das mais antigas técnicas de separação. As três principais classes de adsorventes, sílica-gel, carvão ativado e zeólitas, tiveram um grande desenvolvimento, principalmente em relação às novas técnicas de tratamento de superfície e métodos de classificação, resultando em um controle preciso das partículas e distribuição do tamanho dos poros. (SCHEER, 2002)

Conforme Scheer (2002), os adsorventes podem ser usados uma vez e descartados ou, empregados várias vezes após regeneração, sendo este o mais economicamente viável. Na maioria das vezes são usados em vasos cilíndricos através dos quais a corrente a ser tratada é conduzida. Para o processo regenerativo, dois ou mais leitos são utilizados com sistemas de válvulas adequados para permitir o fluxo contínuo e contracorrente

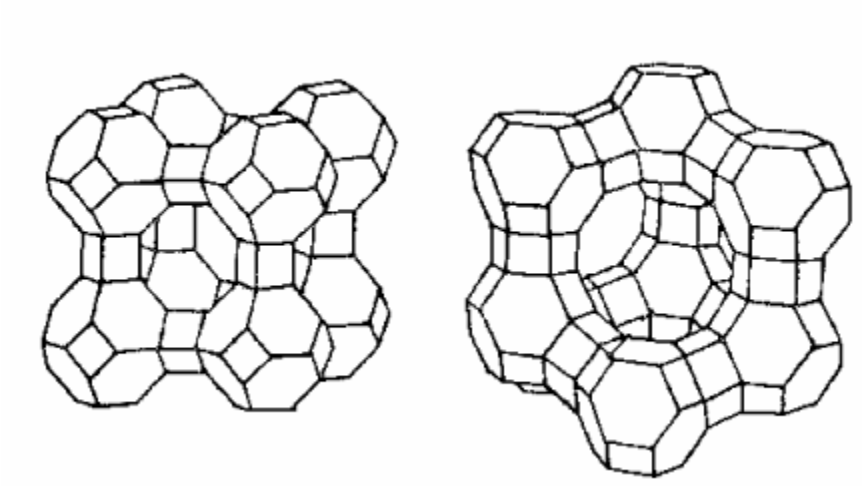
2.4.1 Zeólitas

A propriedade de adsorção das zeólitas está relacionado ao volume e ao diâmetro dos seus poros. Isto possibilita que elas possam ser utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação quanto em processos de separação. As zeólitas podem ainda ser conceituadas como aluminossilicatos cristalinos, contendo uma estrutura tridimensional composta por cavidades ocupadas por íons e moléculas de água. Com uma considerável liberdade de movimento, a troca iônica e a hidratação reversível podem ocorrer, onde a estrutura dispõe de uma porosidade regular de dimensões que podem ser comparadas às das

moléculas orgânicas, com aberturas de poros variando de 3 a 10 Å. (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002)

Por outro lado, Scheer (2002) aponta que as zeólitas convencionais chegavam até quinze angstrons, as mesoporosas, que surgiram na década de 90, apresentam poros na faixa de vinte a cem angstrons, permitindo, assim, reações catalíticas e adsorção de moléculas maiores como monômeros e biomoléculas, exemplos de zeólitas podem ser observados na Figura 1. Ainda acrescenta que as zeólitas com alta concentração de sílica, compostos inorgânicos que eram naturalmente hidrofílicos, estão sendo desenvolvidos como adsorventes hidrofóbicos para aplicações de controle de odores e emissões de orgânicos.

Figura 1: Exemplos de zeólitas



Fonte: AGUIAR; NOVAES; GUARINO (2002).

2.4.2 Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares, entre outros. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do CA é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. (GUILARDUCI; MESQUITA, 2006)

O carvão ativado está sendo rejuvenescido por novos tratamentos de superfície e aditivos. Em combinação com outros compostos, alguns produtos com carvão ativado superam suas antigas propriedades oferecendo também propriedades catalíticas. Está sendo fabricado em fibras, as quais adsorvem até 100 vezes mais rápido que o material granulado tradicional. Os adsorventes podem ser usados uma vez e descartados ou, como é mais comum, empregados várias vezes após regeneração. São, geralmente, usados em vasos cilíndricos através dos quais a corrente a ser tratada é conduzida. Para o processo regenerativo, dois ou mais leitos são utilizados com sistemas de válvulas adequados para permitir o fluxo contínuo e contracorrente. (SCHEER, 2002)

2.4.3 Resinas Trocadoras Iônicas

O processo de troca catiônica, usualmente, utiliza resina polimérica, fortemente ácida, contendo função ácido sulfônico, ou fracamente ácidas, e função ácido carboxílico, dependendo do metal a ser removido. Os grupos funcionais aminodiacético, na forma sódica ou ácida, formam quelantes por atração iônica da função ácido dicarboxílico e doação eletrônica do nitrogênio. Um exemplo desse tipo de resina é a PUROLITE S-930, uma resina quelante, macroporosa, de poliestireno e com grupos aminodiacético designados para a remoção de cátions de efluentes industriais. (SIQUEIRA; SILVA; SILVA, 2011)

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes é denominada isoterma de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. (SCHEER, 2002)

2.5.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção e baseia-se em três pressupostos (GUELFI; SCHEER, 2007):

- A adsorção não ocorre além de uma monocamada (sendo a máxima adsorção a monocamada completa);
- Cada sítio poder ter apenas uma molécula do adsorbato;
- Todos os sítios são equivalentes energicamente e não há interação entre as moléculas adsorvidas.

A expressa da isoterma de Langmuir é representada pela equação 1, descrita abaixo:

$$q_e = \frac{q_m.K_L.C_e}{1+q_m.C_e} \quad (1)$$

onde:

q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ($mg.g^{-1}$);

q_m é a constante relacionada a energia de adsorção ($mg.g^{-1}$) ;

C_e é a concentração do adsorbato em equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

K_L é a constante de Langmuir relacionada a capacidade de adsorção teórica ($L.g^{-1}$).

A Equação 1 também pode ser escrita na forma linear, conforme equação 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m.K_L} + \frac{C_e}{K_L} \quad (2)$$

A Equação 2 é uma função linear (C_e versus C_e/q_e) da isoterma de Langmuir, onde o coeficiente angular é representado por $1/q_m$ e o linear por $1/(q_m.K_L)$. Dessa forma, pode-se determinar a capacidade de adsorção máxima (qm) levando em consideração a cobertura de uma monocamada (PINO, 2005). O parâmetro R_L permite ainda indicar se a adsorção é favorável, caracterizando o valor de R_L entre 0 e 1, como mostrado na equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L.q_m} \quad (3)$$

2.5.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e normalmente utilizado para sistemas que não apresentam interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, admitindo-se uma

distribuição logarítmica de sítios ativos. A capacidade de adsorção q_e é dada pela equação 4 (NASCIMENTO, et al., 2014):

$$q_e = K_F . C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

onde:

q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

K_F é a constante de Freundlich ($mg.g^{-1}$);

C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$) ;

n é o parâmetro empírico relacionada a eficiência de adsorção.

A constante de Freundlich (K_F) representa a capacidade de adsorção e a constante n representa a eficiência da adsorção, quando 1/n é menor que 1, a adsorção é um processo favorável, quando maior que 1, diz-se que o processo é desfavorável (NASCIMENTO, et al., 2014).

A equação 4 pode ser escrita na forma linear, apresentada a seguir:

$$ln\ q_e = ln\ K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

A curva ln q_e em função de ln C_e é uma reta com interseção a ln K_F e inclinação igual a 1/n.

2.6 BIOSSORÇÃO

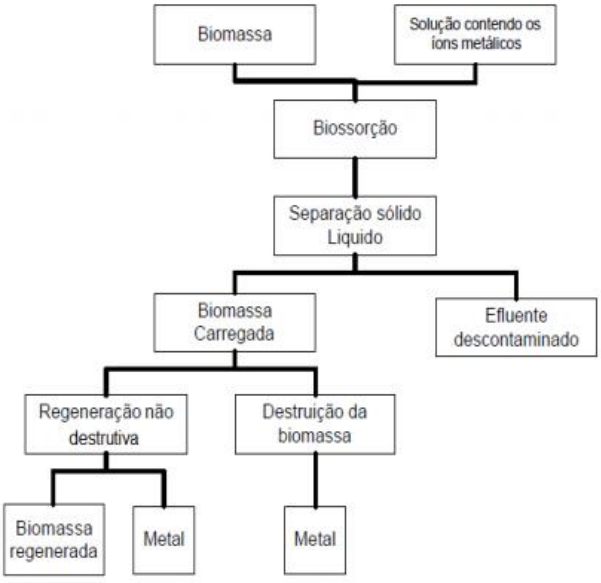
O método fundamenta-se na utilização de biomassa (vegetal ou animal) na remoção de poluentes. A captura de íons de metais pesados pela biomassa é um processo realizado pelas interações físico-químicas entre os íons dos metais e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. É um processo que pode ser reversível e apresenta diversos materiais biológicos que podem ser utilizados, fundamentando-se na capacidade de captação das biomassas a baixo custo, uma vez que pode-se utilizar de biomassas provenientes de resíduos, e em baixas concentrações. (BONIOLO, 2008; PINO 2005)

As relações entre a biomassa e os íons dos metais estão divididas em: (BONIOLO, 2008; PINO 2005)

- Bioacumulação: envolve o metabolismo, assim, necessita da energia do material biológico, que deve estar ativo.
- Biossorção: ocorre independente da energia, assim, pode ocorrer mesmo com o material biológico inativo. Este é um processo passivo.

A grande vantagem da biossorção é o emprego da biomassa como biossorvente, além do bom desempenho em remover diferentes espécies metálicas. Ocorre em até três etapas: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma provável regeneração do bioassorvente (biomassa) carregado com o metal, como pode ser observado na Figura 2. (BIONOLO, 2008)

Figura 2: Esquema do processo de biossorção



Fonte: PINO (2005).

2.7 BIOMASSA

Biomassa é todo material biológico, podendo ser de origem animal, vegetal (cascas, bagaço e sementes) ou ainda microbiana (bactérias, algas, microalgas, fungos, entre outros), também inserindo os materiais proveniente de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser (PINO, 2005):

- Biomassa natural: ocorrência natural.
- Biomassa produzida: processo de plantação, cultivo e colheita de determinado material, visando um produto comercial.
- Biomassa residual: obtida a partir de alguma atividade antropogênica (processos fermentativos, por exemplo) como subproduto.

A utilização de biomassas provenientes de resíduos na remoção de metais pesados é eficiente e de baixo custo, com isto, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com este intuito. Boniolo (2008) cita que algumas dessas pesquisas, como: a casca de coco utilizado na adsorção de íons de metais como o tório, chumbo e níquel; o bagaço de cana tem sido utilizado em pesquisas para a remoção de hidrocarbonetos de petróleo; cascas de bananas no tratamento de efluentes de indústria têxtil; a palha de arroz na remoção de zinco de soluções aquosas; entre outras tantas pesquisas.

Para a utilização como material adsorvente, a biomassa precisa passar por um simples preparo prévio. Os resíduos agrícolas, por exemplo, precisam ser bem lavados e secos para poderem passar por processos de moagem ou trituração, constituindo em um pó da biomassa, resultando assim o biossorvente. (BIONOLO, 2008).

Na região Amazônica, especificamente no estado do Amazonas, o consumo da massa do fruto Astrocaryum aculeatum, popularmente conhecido como tucumã, é alto. No entanto, pode-se verificar que o maior percentual desse fruto, que corresponde ao endocarpo (caroço), é descartado no lixo. Além disso, tem-se poucos estudos voltados a utilização dessa biomassa na adsorção de metais pesados.

2.7.1 A*strocaryum aculeatum*

A *Astrocaryum aculeatum* (Tucumã) é um fruto de cor amarela e tons avermelhados, é uma drupa globosa ou ovóide, conforme mostrado na Figura 3, cujo mesocarpo é fibroso oriundo de uma palmeira da família das *Arecaceae* que possui de 10 a 25 metros de altura e 15 a 30 cm de diâmetro, geralmente solitária, apresenta um caule com espinhos escuros, folhas ascendentes, flores dispostas de forma ereta e apresenta grande biodiversidade do gênero *Astrocaryum*. (CARNEIRO, et al., 2017)

Figura 3: *Astrocaryum aculeatum*

Fonte: PORTAL AMAZÔNIA (2021).

O tucumãzeiro é encontrado em ecossistema de terra firme da Amazônia central e ocidental, em ambientes degradados e de vegetação secundária. O subaproveitamento do fruto e sua importância econômica, estão atrelados à exploração tecnológica da polpa, possibilitando assim, aumento da vida-de-prateleira e sua disponibilidade no período da entressafra. (YUYAMA, et al., 2008)

Praticamente toda a planta do tucumã tem sida aproveitada há muito tempo pelos povos amazônicos: a) o estipe serve para a construção civil e confecção de arco; b) as folhas para a manufatura de cestos, chapéus, abanadores, esteiras, além do qual é o “tucum”, fibra de alta qualidade com o qual são confeccionados redes de pescas; c) das folhas ainda é extraído sal; d) o meristema apical (palmito) é usado na alimentação; d) o mesocarpo do fruto é comestível e o endocarpo é usado no artesanato e como material combustível; e) a semente serve de alimento complementar para animais domésticos e pode-se ainda extrair óleo dela

para ser utilizado como biodiesel e como insumo na indústria cosmética e alimentícia. (DIDONET; FERRAZ, 2014)

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental fundamenta-se em um grupo de ensaios combinados através de parâmetros científicos e estatísticos. Mediante esse método, fundado em princípios estatísticos, o pesquisador pode retirar do sistema em estudo máximo de dados úteis, realizando uma quantidade mínima de experimentos. O principal objetivo é definir a influência de diferentes variáveis nos resultados de um determinado sistema ou processo (CARVALHO, 2014).

O planejamento fatorial possibilita avaliar quantitativamente a influência individual dos fatores previamente escolhidos sobre a resposta desejada, bem como as possíveis interações de um fator com o outro. É necessária a realização de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores (CARVALHO, 2014).

2.8.1 Planejamento composto central

Também chamado de planejamento em estrela, o planejamento composto central para k fatores é formado de três partes: uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), n_{fat} pontos de coordenadas para todos os fatores; uma parte axial (ou estrela), formada por $n_{\alpha x} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$); um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central. Para realizar um planejamento composto central precisa-se definir como será cada uma dessas três partes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O valor de α costuma ficar entre 1 e k1/2. Quando α = k1/2, os pontos cúbicos e os pontos axiais ficam sobre a superfície de uma (hiper)esfera e os pontos em estrela encontram-se cada vez mais distante do ponto central, à medida que o número de fatores for aumentando. O critério para definir o valor de α é a rotabilidade (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

2.9 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

São métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente em função do potencial aplicado e utilizam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho. São largamente empregados para estudos de: (a) processo de oxi-redução, (b) processos de adsorção às superfícies e (c) mecanismos de transferência de elétrons em superfície modificadas de eletrodos (SKOOG et al., 2006).

As células eletroquímicas empregadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou quatro eletrodos. Os mais comuns com propósitos analíticos são as células de dois e três eletrodos (PACHECO et al., 2013).

Nos sistemas de três eletrodos, tem-se o eletrodo de trabalho de superficie relativamente pequena, um eletrodo de referência de área relativamente grande e um eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo), podendo ser este de platina, ouro, carbono vítreo, etc, que assegura uma situação potenciostática. Neste sistema, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do contra-eletrodo, diminua. Desta forma, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência (PACHECO et al., 2013).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de preparo de biossorventes foram realizados no laboratório de pesquisa, C38, da Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas – UEA. As leituras no potenciostato foram realizadas no Laboratório ILUM/HUB localizado no campus da UEA- EST. As condições de processos dos experimentos foram baseadas nos estudos de Canelo (2018).

3.1 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Os caroços de *Astrocaryum aculeatum* foram adquiridos em uma venda local no Bairro da União, na região centro-oeste da cidade de Manaus. Estes estavam com a polpa do fruto removida e seriam destinados ao descarte. Inicialmente, os caroços foram lavados com água corrente para retirar qualquer vestígio de poeira e outras impurezas, depois foram submetidas ao processo de secagem em estufa de marca Tecnal, conforme Figura 4, a temperatura de 55 °C por três dias. Posteriormente, os caroços foram quebrados em superfície sólida com o auxílio de um martelo para retirada do endocarpo que também foram quebrados e submetidos a novam secagem por mais um dia na temperatura de 50°C na mesma estufa.

Figura 4: Estufa de marca Tecnal.

Fonte: Própria.

Em seguida foram triturados utilizando-se um moinho de facas de marca Marconi, conforme Figura 5, por aproximadamente duas horas. O material resultante, mostrado na Figura 6 foi classificado granulometricamente através de peneiras com aberturas de 2 a 0,125mm, conforme mostra a Tabela 2 e armazenado em recipiente de plástico com tampa.

Figura 5: Moinho de facas de marca Marconi.

Fonte: Própria.

Figura 6: Biossorvente obtido a partir da moagem do endocarpo do fruto de *Astrocaryum aculeatum*.

Fonte: Própria.

Tabela 2: Classificação granulométrica do biossorvente.

Classificação	ABNT	Tyler	Abertura (mm)
1	10	9	2,000
2	12	10	1,700
3	14	12	1,410
4	45	42	0,350
5	60	60	0,250
6	80	80	0,180
7	120	115	0,125

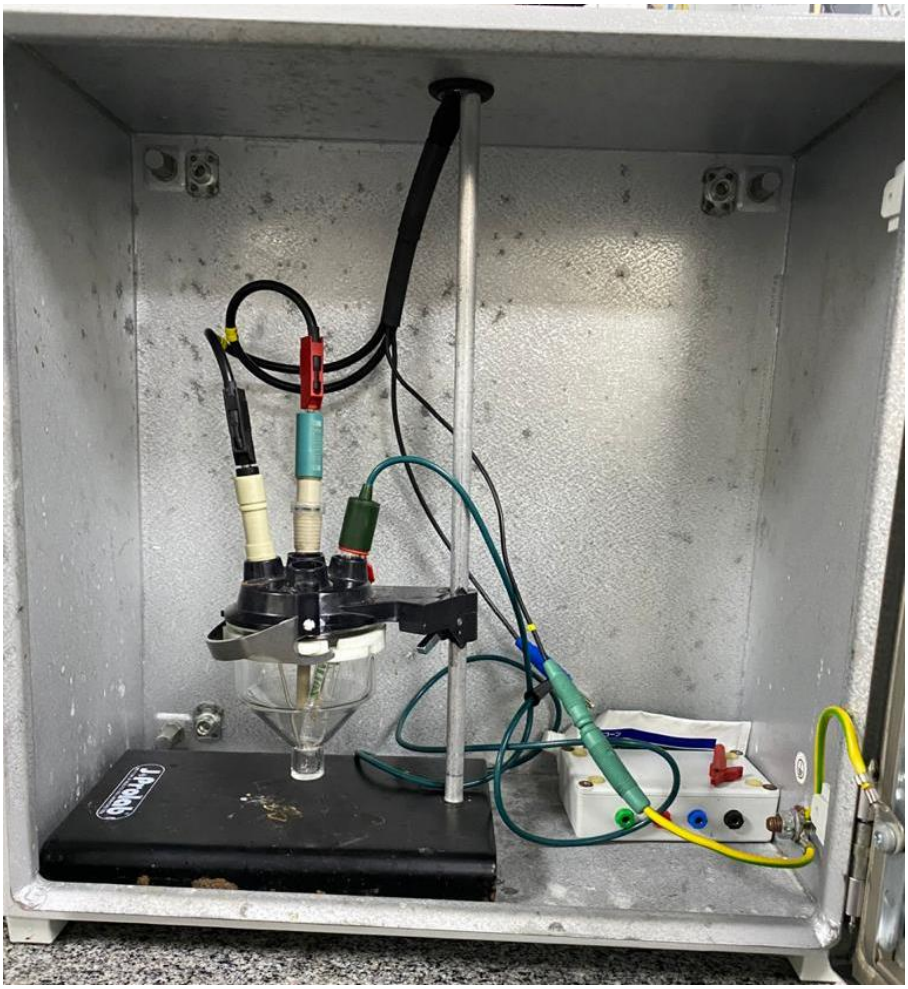
Fonte: Própria.

3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES

As soluções utilizadas para os testes de adsorção foram previamente preparadas com concentração conhecida. Uma solução estoque com concentração de 2000 $mg.L^{-1}$ foi preparada com 2,2389 ±0,00005 g de $NiSO_4.6H_2O$ pesados em balança analítica de marca Shimadzu e dissolvido para 250 mL de solução aquosa em balão volumétrico. A partir desta concentração, foram preparadas diluições de 50,00, 64,64, 100,00, 135,36, e 150,00 $mg.L^{-1}$. O potenciostato de marca Autolab, conforme mostra a Figura 7, foi empregado para a

quantificação dos íons níquel remanescente na solução após os ensaios de adsorção realizados, utilizando-se voltametria cíclica.

Figura 7: Potenciostato de marca Autolab.



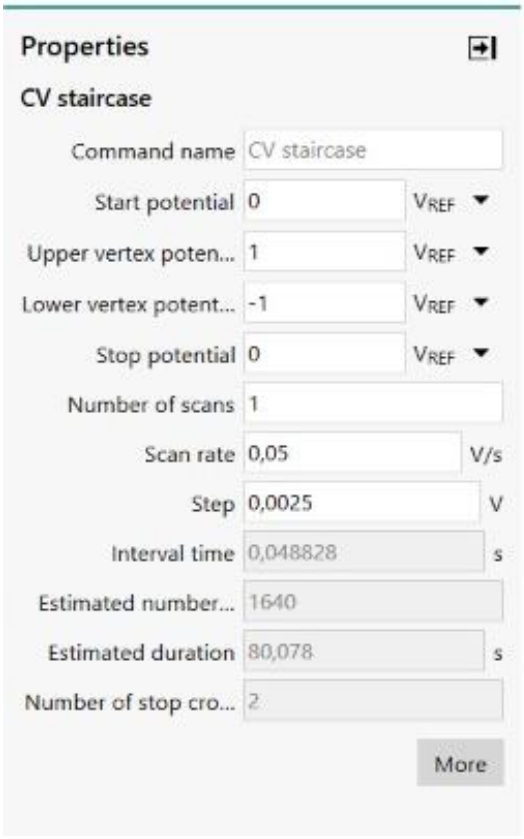
Fonte: Própria.

3.3 CURVA ANALÍTICA

A curva analítica foi preparada afim de alcançar a faixa de concentração do íon Ni^{2+} de 10 a 206 $mg.L^{-1}$, faixa que contempla as concentrações das soluções amostras preparadas. Para isso, os eletrodos de referência (Ag/AgCl), de trabalho (ouro) e o contra-eletrodo (platina) foram mergulhados em 10mL de água deionizada dentro da cuba do potenciostato, em seguida gás nitrogênio foi borbulhado por 20s e foi realizado a leitura do branco através

do método de voltametria cíclica, de acordo com os parâmetros mostrados na Figura 8. Na sequência foi adicionando 50 μL da solução estoque, de concentração 2000 $mg.L^{-1}$ preparada e realizado nova leitura utilizando os mesmos parâmetros citados anteriormente, este procedimento foi repetido até alcançar a adição número 23, como mostrado na tabela 3. Ao final obteve-se a curva Concentração versus altura do pico (Peak Height) para o íon Ni^{2+} e a partir dela foram calculadas as concentrações das amostras lidas.

Figura 8: Parâmetros Voltamétricos.



Fonte: Própria.

Tabela 3: Adições sucessivas para obtenção da curva padrão.

N (adição)	Volume na cuba (mL)	Concentração na cuba(mg/mL)
0	10,00	0,000
1	10,05	0,010
2	10,10	0,020
3	10,15	0,030
4	10,20	0,039
5	10,25	0,049
6	10,30	0,058
7	10,35	0,068
8	10,40	0,077
9	10,45	0,086
10	10,50	0,095
11	10,55	0,104
12	10,60	0,113
13	10,65	0,122
14	10,70	0,131
15	10,75	0,140
16	10,80	0,148
17	10,85	0,157
18	10,90	0,165
19	10,95	0,174
20	11,00	0,182
21	11,05	0,190
22	11,10	0,198
23	11,15	0,206

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE BIOSSORÇÃO

Misturas de 40 mL de soluções aquosas de variadas concentrações de Ni^{2+} e diferentes quantidades de biossorvente foram adicionados, de acordo com as Tabelas 3 e 4, em Erlenmeyers de 125 mL e levados a agitador mecânico de marca Ethiktechnology a 200 rpm por 4h. Decorridos esse tempo, as amostras foram transferidas para tubos Falcons de 50 mL e submetidas a centrifugação por 20 minutos a 4000 rpm em centrífuga de marca Eppendorf, mostrada na Figura 9. Em seguida, foi coletado parte do sobrenadante com auxílio de pipeta e posteriormente, realizadas as leituras no potenciostato para as determinações dos íons Ni^{2+}, remanescentes através do método de voltametria cíclica.

Figura 9: Centrífuga de marca Eppendorf.

Fonte: Própria

Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um planejamento fatorial composto central com duas variáveis, 2^2, com rotação $2^{1/2}$ e quadriplicata no ponto central e um único ensaio nos demais pontos. As variáveis independentes foram: concentração de íons níquel e quantidade de biossorvente e a variável de resposta a capacidade adsortiva. Os níveis máximos e mínimos para os parâmetros estudados estão apresentados na Tabela 3 e a matriz do planejamento experimental na Tabela 4.

Para análise das isotermas de adsorção, foram colocadas 0,5g de biossorvente em soluções com concentrações de íons Ni^{2+} de: 50, 64, 100, 135 e 150 $mg.m^{L-1}$. Vale ressaltar que, como todos ensaios foram feitos de forma simultânea, a escolha da quantidade de biossorvente, levou em consideração apenas a quantidade usada no ponto central do planejamento.

Tabela 4: Fatores e níveis para o planejamento experimental.

Fatores	**-1,4142**	**-**	**0**	**+**	**+1,4142**
Concentração de Ni^{2+} ($mg.L^{-1}$)	50,00	64,64	100,00	135,36	150,00
Quantidade de biossorvente (g)	0,25	0,32	0,50	0,68	0,75

Tabela 5: Matriz de planejamento composto central.

Ensaios (aleatórios)	**Concentração de Ni^{2+} ($mg.L^{-1}$)**	**Quantidade de biossorvente (g)**
1	+	+
2	-1,4142	0
3	0	+1,4142
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	+	-
8	0	-1,4142
9	0	0
10	-	-
11	-	+
12	+1,4142	0

Os percentuais de remoção do metal das soluções pelo processo de biossorção foram calculados de acordo com Equação (06).

$$\%rem = \frac{(Co - Cf)}{Co}\ x\ 100 \qquad (6)$$

Onde:

% rem é a remoção de metais da solução em porcentagem;

Co é concentração inicial do metal (mg.L-1) na solução aquosa, antes do processo de biossorção;

Cf é a concentração final do metal (mg.L-1) na solução aquosa, após o processo de biossorção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A classificação granulométrica do biossorvente obtido, foi realizada em sete malhas com aberturas diferentes, com massa inicial de 882 g de biossorvente. O valor da abertura e os resultados da análise granulométrica realizada estão dispostos na Tabela 6:

Tabela 6: Classificação granulométrica do biossorvente.

Classificação	**ABNT**	**Tyler**	**Abertura (mm)**	**Massa (g)**
1	10	9	2,000	228,20
2	12	10	1,700	61,40
3	14	12	1,410	14,30
4	45	42	0,350	566,50
5	60	60	0,250	5,90
6	80	80	0,180	3,06
7	120	115	0,125	1,10
Coletor	-	-	-	0,60
Total	-	-	-	881,06

Todos os ensaios de adsorção realizados, utilizaram as amostras obtidas com a classificação 7, com o intuito de maximizar a superfície de contato do biossorvente com o íon níquel (II), potencializando assim a adsorção.

4.2 CURVA ANALÍTICA DO NÍQUEL

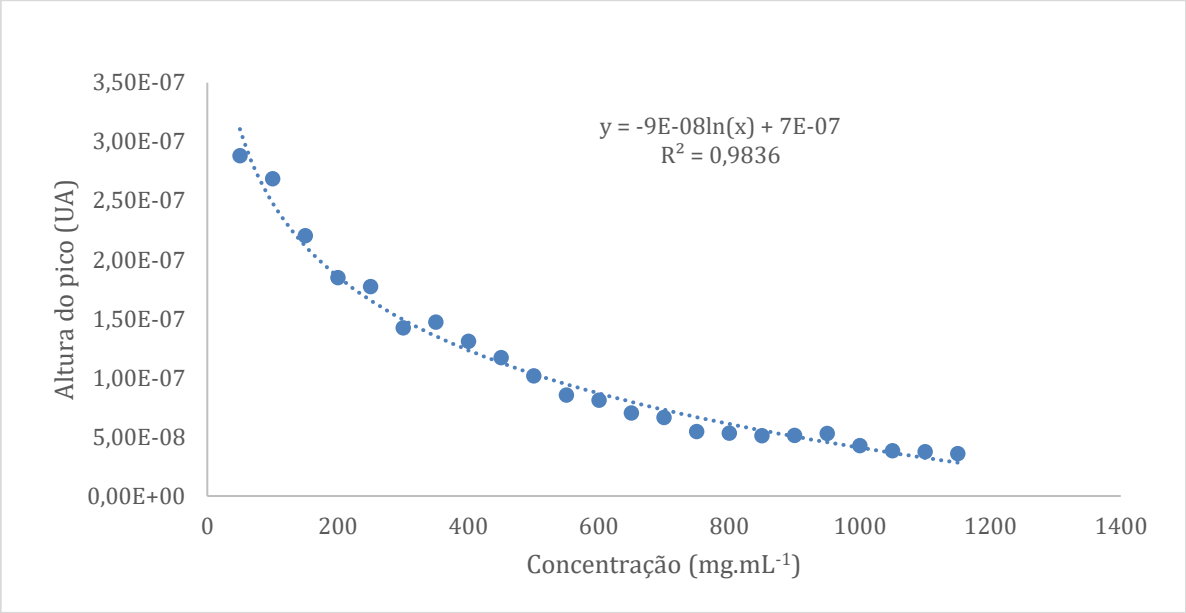
As leituras realizadas no potenciostato, das alturas dos picos para cada diluição da solução de íons Níquel, estão apresentadas na Tabela 6, de acordo com as concentrações correspondentes. Esses dados foram plotados em um gráfico, obtendo-se a Figura 10, a curva padrão para a análise do níquel no potenciostato.

Tabela 7: Dados para obtenção da curva padrão de Ni^{2+}.

N (adição)	**Volume na cuba (mL)**	**Concentração na cuba(mg/mL)**	Altura do Pico (unidades de altura $x10^{-7}$)
0	10	0	0,000
1	10,05	0,01	2,881
2	10,1	0,02	2,685
3	10,15	0,03	2,203
4	10,2	0,039	1,848
5	10,25	0,049	1,773
6	10,3	0,058	1,422
7	10,35	0,068	1,472
8	10,4	0,077	1,309
9	10,45	0,086	1,172
10	10,5	0,095	1,018
11	10,55	0,104	0,852
12	10,6	0,113	0,810
13	10,65	0,122	0,702
14	10,7	0,131	0,664
15	10,75	0,14	0,545
16	10,8	0,148	0,530
17	10,85	0,157	0,510
18	10,9	0,165	0,512
19	10,95	0,174	0,528
20	11	0,182	0,426
21	11,05	0,19	0,383
22	11,1	0,198	0,375
23	11,15	0,206	0,357

A Figura 10, mostra o gráfico da curva padrão bem como a equação que representa o seu comportamento. A altura do pico foi mensurada por unidade de altura (UA), uma vez que o software NOVA 2.1, que gerou os resultados, não exibe unidade de medida para altura de pico.

Figura 10: Comportamento da curva padrão de Ni^{2+}.



A partir da Figura 10, obteve-se a equação da curva padrão em função da altura do pico (UA) e concentração ($mg.mL^{-1}$) que foi utilizada na quantificação do íon níquel (II). Esta equação está representada na Equação 7 e foi utilizada para calcular a concentração destes íons através da variação da altura dos picos de cada amostra.

$$X = e^{((Y-7x10^{-7})/(9x10^{-8}))} \quad (7)$$

Onde:

X é a concentração de íons Ni^{2+};

Y é a altura do pico correspondente a leitura.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO ÍON NÍQUEL (II)

Na Tabela 8 é apresentada a compilação de dados obtidos no potenciostato, para a análise estatística do planejamento fatorial, utilizado no processo de biossorção do íon níquel (II) pelo endocarpo do *Astrocaryum aculeatum*.

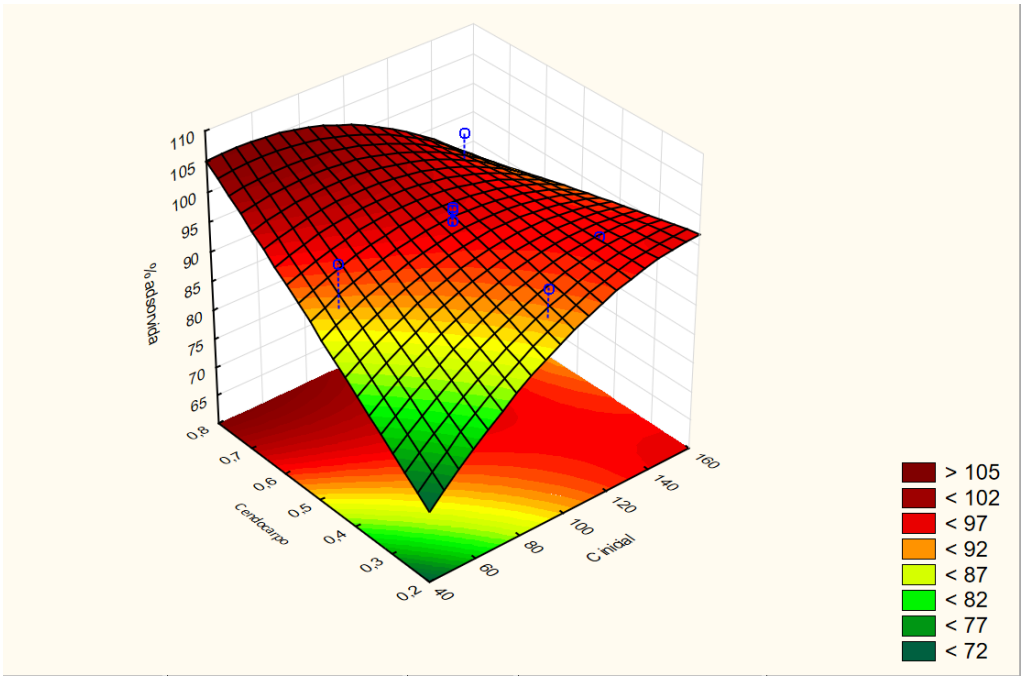
Tabela 8: Compilação de dados para a análise estatística do planejamento fatorial.

Ensaios (aleatórios)	**Concentração de Ni^{2+} ($mg.L^{-1}$)**	**Quantidade de biossorvente (g)**	**Remoção (%)**
1	+	+	99,51
2	-1,4142	0	98,33
3	0	1,4142	99,79
4	0	0	99,37
5	0	0	98,93
6	0	0	96,97
7	+	-	95,72
8	0	-1,4142	95,71
9	0	0	89,56
10	-	-	77,09
11	-	+	96,73
12	1,4142	0	89,36

De acordo com a Tabela 8, a remoção máxima de íons níquel ocorreu no ensaio 3, o qual foi utilizada uma solução de $100mL.L^{-1}$ de Ni^{2+} para 0,75g de biossorvente, alcançando a remoção de 99,79% dos íons. Considerando que a remoção média de íons de níquel foi de 94,75%, pode-se dizer que, para as condições operacionais aplicadas neste trabalho, o endocarpo do fruto de tucumã mostrou-se mais eficiente na remoção deste metal do que a casca de tucumã utilizada por Canelo (2018) que removeu em média 73,80%.

Os resultados apresentados, na forma de superfície de resposta, para as variáveis concentração de metal e quantidade de biossorvente, são encontrados na Figura 11.

Figura 11: Superfície de resposta para as variáveis concentração de metal e quantidade de biossorvente em relação ao percentual de níquel (II) removido.

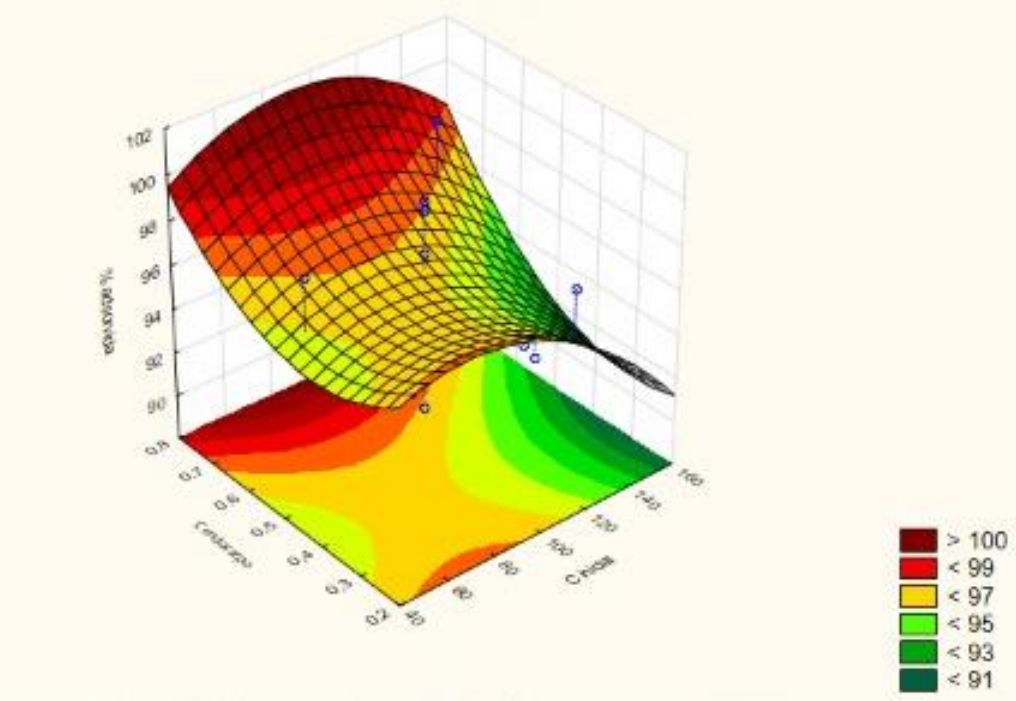


A Figura 11 permite observar que foi determinado o ponto de mínima remoção de níquel (II), mensurado pela Equação 8. Também pode-se verificar que, as variáveis de concentração do metal e a quantidade de biossorvente, são variáveis diretamente proporcionais, uma vez que a remoção do íon níquel (II) aumenta de acordo com o aumento da carga de endocarpo.

$$z=37,019 + 0,642x - 0,002x^2 + 83,631y - 4,652y^2 - 0,594xy \quad (8)$$

Analisando o ensaio número 10, percebe-se que foi o único que ficou com o resultado de remoção de íons menor que todos os outros ensaios, que pode ser explicado por falha humana na etapa de preparo da amostra. Para efeito comparativo, foi projetado uma nova superfície, substituindo o valor do ensaio número 10 pelo valor da média dos 12 experimentos, 94,75%, para analisar o novo comportamento. A nova superfície está apresentada na Figura 12.

Figura 12: Superfície de resposta com valor do ensaio número 10 substituído por 94,75%.



O comportamento da curva mostrada na Figura 12 mostra que as variáveis concentração de íons níquel (II) e carga de biossorvente são variáveis inversamente proporcionais. Estes resultados coincidem com os estudos de Canelo (2018), em que a adsorção do íon níquel é mais eficiente nos ensaios que possuem as menores cargas de biossorventes e as maiores concentrações de íons níquel (II) em solução.

Ainda que os resultados adquiridos pelo planejamento experimental não conseguiram determinar as melhores condições para adsorção dos íons níquel (II), o biossorvente foi eficaz na adsorção do íon Ni^{2+} uma vez que diminuiu consideravelmente a concentração de íons na solução ao final do processo de biossorção.

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A remoção de íons Ni^{2+} nos ensaios das isotermas de adsorção, para a quantificação do metal através das equações 6 e 7, estão apresentados na Tabela 8, bem como as concentrações de íons no equilíbrio (Co) e as capacidades de adsorção (q_e).

Tabela 9: Dados obtidos para as isotermas de adsorção.

Co (mg.mL^{-1})	**Remoção (%)**	**Ce (mg. mL^{-1})**	**q_e (mg.g $^{-1}$)**
50,00	98,33	49,16	0,39
64,00	96,73	62,52	0,49
100,00	92,37	99,37	0,74
135,00	91,51	134,69	0,99
150,00	80,36	134,04	0,96

Os resultados foram ajustados às isotermas de adsorção conforme os modelos de Langmuir e Freundlich, na forma linear e estão apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Observando os coeficientes angulares e lineares das equações das retas obtidas foi possível determinar os parâmetros de Langmuir e Freundlich. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 10.

Figura 13: Forma linear da isoterma de Langmuir.

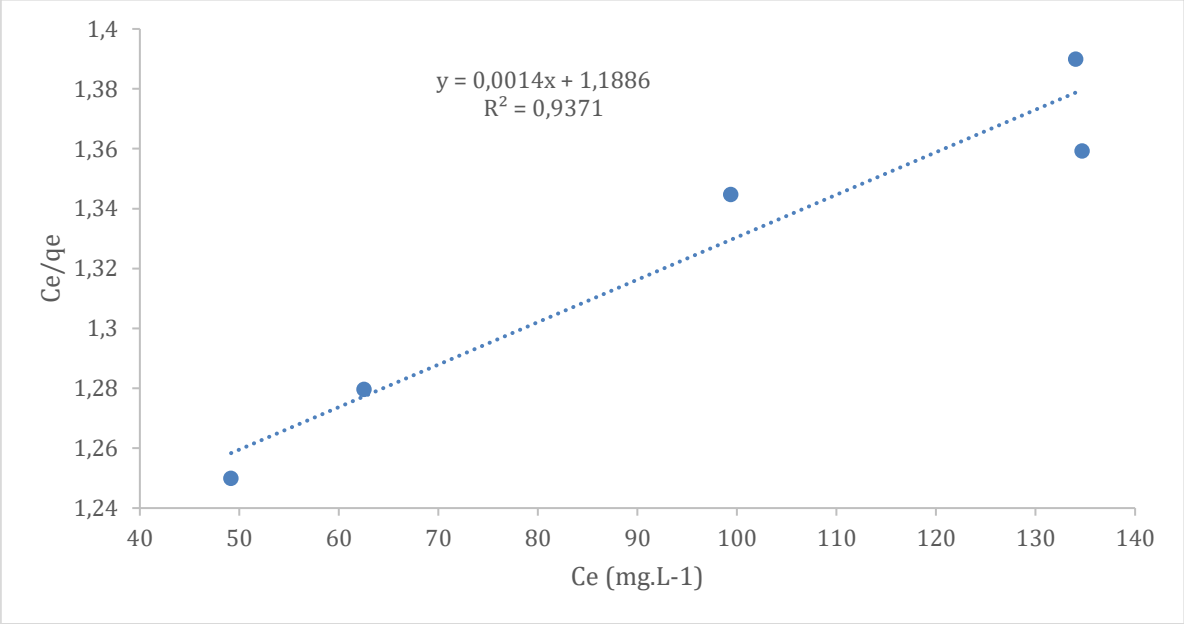


Figura 14: Forma linear da isoterma de Freundlich.

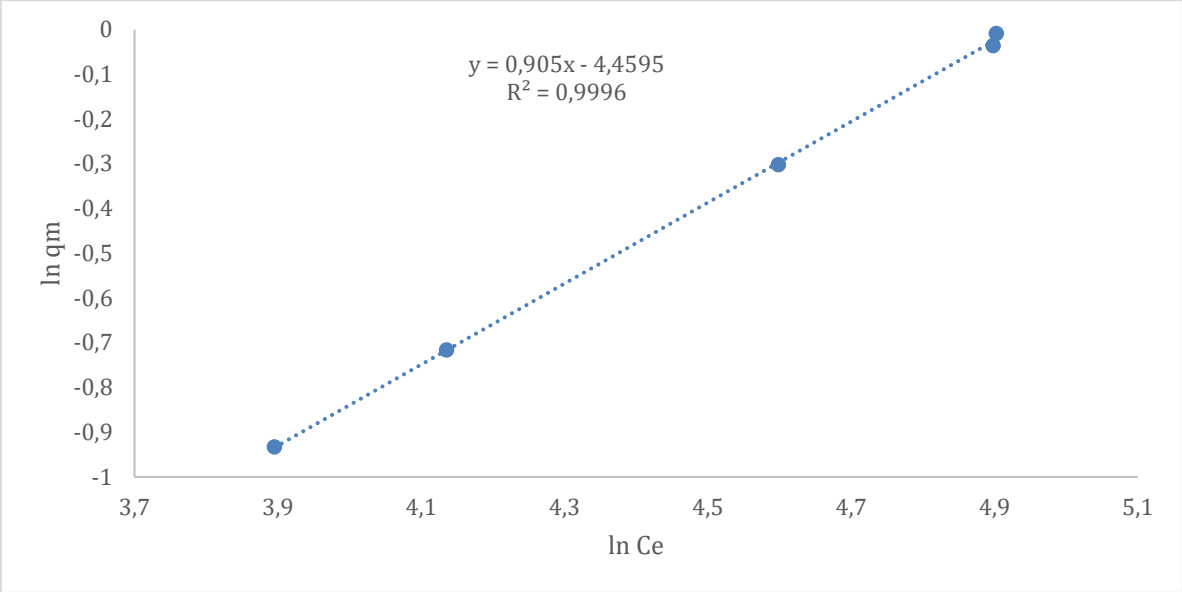


Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção.

Langmuir			**Freundlich**		
q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R^2	K_f (L.mg^{-1})	1/n	R^2
714,29	0,0008	0,9371	0,0116	0,9050	0,9996

Analisando os parâmetros obtidos de Langmuir e Freundlich disposto na Tabela 9, observa-se que o melhor ajuste para descrever o comportamento de biossorção dos íons níquel (II) em solução aquosa pelo endocarpo do fruto *Astrocaryum aculeatum* foi o do modelo de Freundlich com R^2 igual 0,9996, tendo uma capacidade de 116 mg.g-1 de adsorção, uma vez que o valor de 1/n foi de 0,91, caracterizando essa adsorção um processo favorável.

O endocarpo do fruto de tucumã como biossorvente demonstrou ser eficaz comparado a outros sorventes de estudos da literatura como a folha de banana dos estudos de Vieira e Silva (2015), o endocarpo e mesocarpo da macadâmia da pesquisa de Boas e colaboradores (2012), a casca de tucumã nos estudos de Canelo (2018).

Comparando os resultados obtidos nesse trabalho com o trabalhos de Barros Neto e colaboradores (2001) que utilizou argila ativada e carvão ativado como adsorvente (modelo de Langmuir 0,665 e 0,103 mg.g^{-1}, respectivamente) verifica-se que Barros Neto e

colaboradores (2001) obteve uma baixa capacidade de adsorção quando comparado com o endocarpo do fruto de tucumã. Para o parâmetro constante n do modelo de Freundlich, Barros Neto e colaboradores (2001) obteve valores 1,811 e 8,673, respectivamente, resultando no valor de 1/n menor que 1, caracterizando um processo favorável de adsorção.

5 CONCLUSÃO

Por ser uma biomassa residual abundante e sem destino final adequado, o endocarpo do fruto de tucumã torna-se uma alternativa de biossorvente de baixo custo na remoção de níquel (II) pelo processo de biossorção.

O uso do endocarpo do fruto de tucumã como biossorvente na remoção do íon níquel em solução aquosa foi eficaz, ainda que as análises estatísticas não tenham alcançado ótimos resultados. Isso deve-se, a observação dos resultados que pontam que a concentração de níquel foi diretamente proporcional a carga de biossorvente.

Para as isotermas de adsorção, obteve-se uma capacidade de adsorção de 714,29 $mg.g^{-1}$ conforme o modelo de Langmuir e 0,0116 $L.mg^{-1}$ conforme o modelo de Freundlich, sendo o modelo de Freundlich foi o melhor ajustado.

Logo, o estudo da remoção de níquel (II) utilizando o endocarpo do fruto de tucumã no processo de biossorção demonstrou-se eficaz utilizando uma carga de 0,68 g de biossorvente, alcançando a remoção de 99,79% dos íons níquel de uma solução de concentração inicial de 100 $mg.L^{-1}$. Além disso foi possível identificar e quantificar os íons níquel presentes nas amostras lidas através do potenciostato, utilizando o método de voltametria cíclica.

6 PERSPECTIVAS

- Realizar experimentos para obtenção de isotermas de adsorção com a quantidade de 0,68g de biossorvente, quantidade esta que alcançou a remoção máxima de íons Ni^{2+} neste trabalho, uma vez que nesse trabalho as isotermas foram estudadas com 0,5 g de biossorvente;
- Utilizar espectrofotômetro de absorção atômica para realizar a quantificação de íons Ni^{2+} e comparar os resultados obtidos neste trabalho;
- Estudar a adsorção de outros metais, como chumbo e sódio pelo endocarpo do fruto de *Astrocaryum aculeatum*;
- Estudar a adsorção em efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES Amanda Cardoso; GUARINO Alcides Wagner Serpa. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais Por Aluminossilicatos.** Quím. Nova vol.25 no.6b. São Paulo, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000700015&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: set. 2020, 16:42.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BASTOS, Alexander Rangel; AFONSO, Júlio Carlos. **Separação sólido-níquel: centrífugas e papéis de filtro.** Quím. Nova 38 (05), 2015. Disponível em: < https://www.scielo.br/j/qn/a/kYtGtdq8JdBmjrvZfZdTmqK/?lang=pt>. Acesso em: jun. 2020, 19:00.

BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; TARLEY, C. R.T.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de cobre utilizando –se o mesocarpo e endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012. Disponível em: https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/K3WrGCb7th5rz77vjLtkYqJ/?lang=pt>. Acesso em: jun. 2020, 18:37.

BONIOLO, M. R. **Biossorção de Urânio nas Cascas de Bananas.** São Paulo, SP. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 430/2011. **Ministério do Meio Ambiente**, março. 2005. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: ago. 2020, 20:31.

CANELO, Nelly Carmen Ramirez. **Estudo da adsorção de cobre (II) em solução aquosa utilizando a casca de tucumã.** Manaus, AM. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade do Estado do Amazonas, 2018.

CARNEIRO Alan Bruno Aurélio; PINTO Eduardo Júnior Serrão; RIBEIRO Ivagner Ferreira; MAGALHÃES, Mayck Rian Gonçalves; MONTEIRO NETO, Moacir de Azevedo

Bentes. **Efeito da *Astrocaryum aculeatum* (Tucumã) na toxicidade da Doxorrubicina: modelo experimental in vivo.** Acta paul. enferm. vol.30 no.3 São Paulo, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-21002017000300233>. Acesso em: ago. 2020, 16:32.

CARVALHO, G. K.G. **Remoção de Metais usando o Hexadecanoato de Sódio**. Natal, RN Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

DIDONET, A. M.; FERRAZ, I. D. K. **O Comércio de Frutos de Tucumã (*Astrocaryum aculeatom* G. Mey – Arecaceae) nas Feiras de Manaus (Amazonas, Brasil).** Revista Brasileira de Floricultura, v. 36, n. 2, p. 353-362, junho 2014. Disponível em: < https://www.scielo.br/j/rbf/a/Hs6MZL5FTb8n7cmftB3rHqD/abstract/?lang=pt>. Acesso em: nov. 2020, 17:53.

EDLINGER Aline Rodrigues. **Caracterização De Efluente D Indústria Metalúrgica e Proposta de Tratamento.** Goiânia, GO. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2012.

GONZALEZ, Karina Regina. **Toxicologia do Níquel.** Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade, v. 9, n. 2, p. 30-54, jun. 2016. Disponível em: < http://autores.revistarevinter.com.br/index.php?journal=toxicologia&page=article&op=view&path%5B%5D=242>. Acesso em: jan. 2021, 19:37.

GUELFI, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de Adsorção para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Curitiba, PR. Universidade Federal do Paraná, 2007.

GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva. MESQUITA, João Paulo de. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Quím. Nova 29 (6). Dez, 2006. Disponível em: < https://www.scielo.br/j/qn/a/TMmRkmksVnZGhFvHCkKpBYk/?lang=pt>. Acesso em: jan. 2021, 20:31.

ISENMANN, Armin Franz. **Operações Unitárias na Indústria Química.** 2ª edição. Timóteo, MG. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Campus Timóteo, 2013.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Cleucius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos**

teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza, CE. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F; S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. Disponível em <http://rvq.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=410> Acesso em: nov. 2020, 18:21.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*).** Rio de Janeiro, RJ. Dissertação, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

PORTAL AMAZÔNIA. **Amazônia de A a Z: saiba tudo sobre o tucumã, a fruta que é a cara da região. Manaus, AM.** 2021. Disponível em < https://portalamazonia.com/noticias/amazonia-de-a-a-z-saiba-tudo-sobre-o-tucuma-a-fruta-que-e-a-cara-da-regiao> Acesso em: set. 2020, 19:39.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas.** Campinas, SP. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SILVA, N. C. R. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa.** Campo Mourão, PR. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

SIQUEIRA, Priscila de Freitas; SILVA, Carlos Antonio da; SILVA Itavahn Alves da. **Adsorção de níquel e cobalto em resina de troca iônica como alternativa para o tratamento de licor de lixiviação.** Revista Esc. Minas vol.64 no.3 Ouro Preto. Set, 2011. Disponível em < https://www.scielo.br/j/rem/a/fDDtLfLQYmSvFDKCX7CsJNR/abstract/?lang=pt> Acesso em: fev. 2021, 19:12.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

TADINI, C. C.; TELIS, Vania R. N.; MEIRELLES, Antonio José de Almeida; PESSOA FILHO, Pedro Alcântara. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos.** Volume 1, 1ª ed. Rio de Janeiro, RJ. Editora LTC, 2015.

VIEIRA, J. B. T.; SILVA, B. F. **Avaliação da casca de banana como potencial biossorvente natural na remoção de cobre da água.** Florianópolis SC. Material didático - Instituto Federal de Santa Catarina, 2015.

YUYAMA, Lucia Kiyoko Ozaki; MAEDA, Roberto Nobuyuki; PANTOJA, Lílian; AGUIAR, Jaime Paiva Lopes; MARINHO, Helyde Albuquerque. Processamento e avaliação da vida-de-prateleira do tucumã (*Astrocaryum aculeatum Meyer*) desidratado e pulverizado. Ciênc. Tecnol. Aliment. v.28 n.2. Campinas, 2008. Disponível em <https://www.scielo.br/j/cta/a/8JjqghmmPWw6YhXBpgS3Tnv/?lang=pt> Acesso em: abr. 2021, 18:15.