



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DO
MARANHÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO – UEMA
CENTRO DE ESTUDOS SUPERIORES DE BALSAS - CESBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE -PPGAA

NILDO DUARTE CRUZ

**EFICIÊNCIA DE FILTROS ORGÂNICOS COM BIOMASSA NA
REMOÇÃO DE ÍONS DE Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} E Mn^{2+} EM ÁGUA
RESIDUÁRIA PROVENIENTES DE TANQUES DE PISCICULTURAS**

BALSAS - MA
2023

NILDO DUARTE CRUZ

**EFICIÊNCIA DE FILTROS ORGÂNICOS COM BIOMASSA NA
REMOÇÃO DE ÍONS DE Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} E Mn^{2+} EM ÁGUA
RESIDUÁRIA PROVENIENTES DE TANQUES DE PISCICULTURAS**

Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente – PPGAA/CESBA/UEMA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

Linha de Pesquisa: Restauração e conservação de ecossistemas

Orientador: Jorge Diniz de Oliveira

BALSAS - MA

2023

NILDO DUARTE CRUZ

**EFICIÊNCIA DE FILTROS ORGÂNICOS COM BIOMASSA NA
REMOÇÃO DE ÍONS DE Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} E Mn^{2+} EM ÁGUA
RESIDUÁRIA PROVENIENTES DE TANQUES DE PISCICULTURAS**

Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente – PPGAA/CESBA/UEMA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

Linha de Pesquisa: Restauração e conservação de ecossistemas

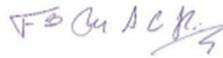
Orientador: Jorge Diniz de Oliveira

Aprovada em 01/09/2022

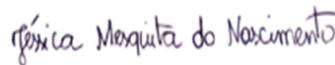
BANCA EXAMINADORA



Dr. (a) JORGE DINIZ DE OLIVEIRA, UEMA
Orientador (a)



Dr. (a) FRANCISCO EDUARDO ARAGÃO CATUNDA JÚNIOR, UEMA
Examinador(a) Interno



Dr.(a) JÉSSICA MESQUITA DO NASCIMENTO, UEMASUL
Examinador(a) Externo à Instituição

BALSAS-MA

2023

LISTA DE SIGLAS

- ΔpH = Variação do pH
- Caq – Concentração de íons em solução
- Cd^{2+} – Cádmio bivalente
- Cs – Capacidade de absorção
- Cu^{2+} – Cobre bivalente
- FAAS – Flame atomic absorption spectrometry
- g – gramas
- KF – Constante de Freundlich
- Kg – Quilogramas
- KL – Constante de Langmuir
- L – Litros
- LABITEC – Laboratório de Biotecnologia Ambiental
- Log – logaritmo
- LQA – Laboratório de Química Ambiental
- LQE – Laboratório de Ensino de Química
- MA – Maranhão
- mg – miligramas
- ml – mililitros
- Mn^{2+} – Manganês bivalente
- MPTs – Metais Potencialmente Tóxicos
- n – Intensidade de adsorção
- PCZ – Ponto de Carga Zero
- pH – Potencial de Hidrogênio iônico
- $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ = pH em água
- pH_{KCl} = pH em cloreto de potássio
- PVC – Policloreto de vinila
- QB – Quantidade de grupos básicos
- QC – Quantidade de grupos carboxílicos
- Qe – Capacidade de remoção
- Qem – Capacidade de remoção máxima
- QF – Quantidade de grupos fenólicos
- QL – Quantidade de grupos lactônicos

R^2 – Coeficiente de relação

RL – Fator de separação

RLEP – Resíduos dos laboratórios de ensino e pesquisa

Zn^{2+} – Zinco bivalente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	9
CAPITULO I.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
2.1 Área de estudo.....	22
2.2 Montagem da estrutura filtrante.....	22
2.3 Preparação do biossorvente.....	23
2.4 Determinação de pH em H ₂ O e KCL.....	23
2.5 pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	23
2.6 Determinação dos grupos na superfície dos resíduos pelo método de Boehm.....	24
2.7 Determinação de grupos básicos.....	24
2.8 Determinação de grupos ácidos.....	25
2.9 Análise estatística.....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4. CONCLUSÕES	30
REFERÊNCIAS.....	31
CAPÍTULO II.....	34
1 INTRODUÇÃO.....	35
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
2.1 Área de estudo.....	37
2.2 Montagem da estrutura filtrante.....	37
2.3 Preparação do biossorvente.....	38
2.4 Montagem da coluna de leito fixo e ensaio de biossorção.....	38
2.5 Capacidade e eficiência de biossorção e aplicação da Isoterma de absorção.....	39
2.6 Aplicação da isoterma de Langmuir.....	40
2.7 Aplicação da isoterma de Freundlich.....	40
2.8 Determinação de MPT por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)....	41
2.9 Análise estatística.....	41
3. RESULTADOS.....	42
3.1 Estudo das determinações da capacidade, eficiência de biossorção e aplicação de isotermas de adsorção.....	42
4. DISCUSSÃO.....	57
5. CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

RESUMO

A piscicultura é uma importante atividade econômica que além de gerar renda, produz alimentos ricos em proteína, que busca tender o crescimento populacional, porém pode ser uma fonte poluidora, gerando grande volume de efluentes líquidos que apresentam poluentes orgânicos e inorgânicos, dentre eles metais potencialmente tóxicos que em elevada concentração contaminam solos e corpos d'água receptores desses efluentes. Um dos métodos de tratamento da água produzida é a adsorção, no entanto, o uso do carvão ativado comercial como adsorvente, em escala industrial, torna o processo oneroso. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade e eficiência da biomassa obtida do caroço do açaí (*Euterpe oleracea*) e o epicarpo do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) *in natura* e carvão ativado em uma coluna filtrante de leito fixo no tratamento de águas residuárias de dois tanques de piscicultura, um localizado no município de Senador La Rocque-MA e outro no município de Governador Edson Lobão-MA para a remoção de íons metálicos (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}). Foi realizada a caracterização das biomassas pelas seguintes variáveis químicas: pH em água, pH em KCl, ponto de carga zero e determinação dos grupos ácidos e básicos presente na superfície da biomassa. Posteriormente foi realizado um ensaio em coluna de leito fixo, na primeira fase (processo de biossorção), ocorreu à saturação dos biossorvente somente com a passagem de água deionizada, após a saturação foi iniciado o ensaio de biossorção. A partir dos gráficos linearizados dos modelos de Langmuir e Freundlich foi possível concluir que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio para Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , com um coeficiente de correlação acima de 0,9322 e para o Cd^{2+} foi a isoterma de Langmuir. Concluiu-se que o biossorvente produzido a partir da biomassa do caroço do açaí e do epicarpo do cupuaçu tem alto potencial de remoção de metais, além de ser um produto abundante na natureza, é renovável e biodegradável e seu reaproveitamento contribui para a redução da poluição ambiental, a produção de resíduo e melhora a economia circular local através da valorização do subproduto.

Palavras-chave: Leito fixo, Metais, Metodologia de Boehm, Biossorção.

ABSTRACT

Fish farming is an important economic activity that, in addition to generating income, produces food rich in protein, which seeks to tend to population growth, but it can be a polluting source, generating a large volume of liquid effluents that present organic and inorganic pollutants, among them potentially metals. toxic that in high concentration contaminate soils and water bodies that receive these effluents. One of the methods of treating produced water is adsorption, however, the use of commercial activated carbon as an adsorbent, on an industrial scale, makes the process expensive. This study aimed to evaluate the capacity and efficiency of biomass obtained from açai (*Euterpe oleracea*) seed and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) epicarp in natura and activated carbon in a fixed bed filter column in the treatment of wastewater from two tanks. of fish farming, one located in the municipality of Senador La Rocque-MA and another in the municipality of Governador Edson Lobão-MA for the removal of metal ions (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+}). Biomass characterization was performed by the following chemical variables: pH in water, pH in KCl, zero charge point and determination of acid and basic groups present on the surface of the biomass. Subsequently, a test was carried out in a fixed bed column, in the first phase (biosorption process), the saturation of the bio sorbents occurred only with the passage of deionized water, after saturation the biosorption test was initiated. From the linearized graphs of the Langmuir and Freundlich models, it was possible to conclude that the Freundlich isotherm was the one that best fitted the equilibrium experimental data for Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , with a correlation coefficient above 0.9322 and for the Cd^{2+} was the Langmuir isotherm. It was concluded that the bio sorbent produced from the biomass of the açai seed and the cupuaçu epicarp has a high potential for removing metals, in addition to being an abundant product in nature, it is renewable and biodegradable and its reuse contributes to the reduction of environmental pollution, waste production and improves the local circular economy through the recovery of the by-product.

Keywords: Fixed bed, Metals, Boehm's Methodology, Biosorption.

1 INTRODUÇÃO GERAL

De acordo com a FAO (2018), a produção pesqueira mundial atingiu aproximadamente 171 milhões de toneladas em 2016, das quais a aquicultura representou 47% do total produzido. O Brasil apresenta um dos maiores potenciais para a aquicultura, pois possui recursos hídricos abundantes e grande extensão territorial. Três quartos de sua área encontram-se na zona tropical, onde recebe energia solar abundante durante o ano todo. Há também um grande número de espécies nativas adequadas para a piscicultura (CASTELLANI; BARRELA, 2005; SILVA, 2016).

A prática da aquicultura no Brasil ocorre em todos os estados e compreende, principalmente, as seguintes modalidades: piscicultura (criação de peixes), carcinicultura (camarões), ranicultura (rãs) e malacocultura (moluscos: ostras, mexilhões, escargot). A piscicultura participa em 67,1% da produção no Brasil. Os recursos hídricos são de grande importância para o desenvolvimento da piscicultura em tanques-rede, tanques escavados ou açudes (SANTOS, 2015).

Segundo Sapkota et al. (2008) com a intensa demanda por produtos das pisciculturas ocorre o incremento indevido de defensivos agrícolas, alimentos formulados, produtos farmacêuticos e desinfetantes aos efluentes. Muitos desses materiais deixam resíduos no efluente. Conforme Sapkota et al. (2008) as pisciculturas além da contaminação que podem causar ao ambiente ainda existem os riscos à saúde humana. Estes contaminantes compreendem, principalmente, a nutrientes, antibióticos e agrotóxicos até metais potencialmente tóxicos (MPTs) que são ministrados pela administração de rações e pelos resíduos das pisciculturas.

Em alguns casos da produção aquícola, em especial as pisciculturas podem se tornar um sério fator de poluição ao meio aquático (LEIRA, 2016). O descarte desordenado desse material nas pisciculturas pode ocasionar uma má qualidade de água prejudicando não só a flora e a fauna aquática, como a população que vive do abastecimento, ainda de acordo com Maldonado e Wendling (2009), os metais em ambiente aquáticos são um dos principais influenciadores de problemas ambientais, principalmente em locais com influência antrópica.

Com isso destacam-se (MPTs) por serem substâncias inorgânicas não biodegradáveis, além de que, muitos deles são tóxicos, mesmo em níveis muito baixos (CIDU; FRAU, 2009). Alguns metais como Cu, Zn, Mn e Fe, em pequenas concentrações, são necessários nos processos metabólicos, sendo assimilados pelos organismos, entretanto em altas concentrações assimiladas a complexos orgânicos, tornam-se tóxicos podendo ser letais a

organismos como, peixes e humanos (SILVA; MONTEIRO; CASTILHOS, 2016).

Apesar de alguns metais serem essenciais a manutenção e o desenvolvimento da produção animal quando estes excedem os níveis que os organismos podem tolerar eles acabam se tornando prejudicial nos seres humanos e outros organismos, e por não serem biodegradáveis os metais podem acumular no organismo vivo, causando doenças e distúrbios (WU et al., 2012). Esses metais podem bioacumular na fauna e flora aquática e podendo assim chegar ao consumo humano causando efeitos danosos a saúde humana (CAMPOS et al., 2009).

O tratamento convencional aplicado a águas residuais contendo metais envolve processos físicos (evaporação, osmose reversa, ultrafiltração e destilação) e químicos (precipitação química, reações redox orgânicas, uso de resinas de troca iônica e neutralização ácida) (MONTEIRO, 2009), entretanto muitos deles se tornam inviáveis financeiramente, operacionalmente, além de alguns serem tão eficientes quanto se espera (JACKSON, 2002).

Os mecanismos da ocorrência da biossorção de metais são complexos, e podem ser resumidos em quelação, adsorção na superfície da célula por forças físicas e acumulação extracelular (SULAYMON et al., 2013). Fatores que se devem levar em consideração no processo de investigação de processos biossorbitivos é uma descrição matemática da capacidade de adsorção, uma vez que permite prever o nível de confiança dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento das várias condições do sistema (RAMOS; BOINA, 2016). São utilizados os isoterma de adsorção, sendo as de Langmuir e de Freundlich as mais comuns.

Outro ponto que merece destaque no tratamento de efluentes contendo MPTs é o uso dos sistemas em leito fixo, no qual são frequentemente mais econômicos, e são largamente aplicados em vários campos, tais como descoloração de óleo vegetal, mineral e purificação de proteínas e remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos.

O modelo de isoterma mais adequado a ser empregado foi apontado pelo estudo cinético, além disso é possível controlar a eficiência do tratamento ao longo do tempo (FIORENTIN, 2009). Na busca por sustentabilidade vários autores relataram a utilização de vários materiais biológicos são conhecidos pelo potencial de biossorção de metais potencialmente tóxicos (NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2014; NASCIMENTO; SANTOS; OLIVEIRA, 2016; SENA et al., 2015; RAMO; BOINA, 2016).

De acordo com Foong et al. (2020), a biomassa é uma fonte de carbono inesgotável, visto que a constituição de seus elementos tem origem de plantas e animais. Os resíduos da biomassa são de origem agrícola e florestal (madeira, folhas, tronco, folhagem, cascas, cascas

e nozes), excrementos de humanos, animais e carcaça. A biomassa das plantas é constituída majoritariamente por matérias lignocelulósicos, lignina (10-25%), celulose (40-60%), e hemicelulose (15-30%).

Algumas partes dos produtos alimentícios não são consumíveis e então se tornam parte do lixo corrente de indústrias. Essa parcela geralmente era queimada ou deixada no campo para apodrecer, mas isso pode ser potencialmente arriscado para o meio ambiente e ainda não há um descarte inteiramente apropriado (RAO; RATHOD, 2019).

Diversos trabalhos têm pesquisado o uso de resíduos agroindustriais como bioadsorventes na remoção de contaminantes em poluentes ambientais. Algumas biomassas estudadas alcançaram resultados satisfatórios na adsorção de metais, tais como casca de girassol (WITEK-KROWIAK, 2012) sementes de *Crambe abyssinica Hochst* (RUBIO et al., 2013), pele de toranja (TORAB-MOSTAEDI et al., 2013), óleo de palma e casca de coco (RAHMAN et al., 2014), cinza do bagaço da cana (FERREIRA et al., 2015), casca de amendoim (ALI et al., 2016), resíduo de madeira pinus (SCHWANTES et al., 2018), casca de banana, madeira de eucalipto, espiga de milho, folha de milho (SANTOS et al., 2019).

Neste contexto, o caroço do fruto do açaizeiro e o epicarpo do fruto do cupuaçuzeiro são materiais lignocelulósico proveniente do beneficiamento do açaí e do cupuaçu. O açaí é um dos mais importantes produtos do extrativismo nacional e um dos principais responsáveis por dar visibilidade à biodiversidade da Floresta Amazônica, O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) possui características semelhantes ao Cacau (*Theobroma cacao*), a exemplo das sementes, que podem ser utilizadas para a produção do chocolate ou no caso do cupuaçu, o “cupulate”. Esta espécie possui ampla empregabilidade na tecnologia de alimentos, podendo ser beneficiada desde o epicarpo até o endocarpo, sendo utilizados na produção de polpas congeladas, doces, geleias, bebidas e biocombustível (ALBIS et al., 2014; CONAB, 2019).

A indústria produtora de açaí, abacaxi, mexerica e pequi geram imensas quantidades de resíduos após o processamento desses frutos, tendo o acúmulo desses chamados, resíduos agroindustriais. No caso do açaí, por exemplo, apenas a polpa, corresponde a 5 a 15% de sua massa, é consumida no ramo alimentício, gerando um alto volume de resíduo sólido (AMADOR, 2018). Essas biomassas residuais podem ser utilizadas como adsorventes de poluentes (MO et al., 2018) e como indutores de enzimas ligninolíticas por meio do fungo *Pleurotus ostreatus* (PARK et al., 2014; WYMAN et al., 2018), podendo-se aproveitar dessas enzimas no desenvolvimento de metodologias envolvendo a biorremediação em efluentes (GOLVEIA et al., 2018).

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a capacidade biossortiva de resíduos agroflorestais em filtros de leito fixo feitos do caroço do fruto do açázeiro (*Euterpe oleracea*) e do epicarpo do fruto do cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*), *in natura* e na forma de carvão ativado, no intuito de avaliar a capacidade de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e assim definir métodos que sejam eficazes, sustentavelmente, na descontaminação dessas espécies metálicas em tanques de pisciculturas.

REFERÊNCIAS

ALBIS, A., ORTIZ, E., SUÁREZ, A., & PIÑERES, I. TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*). **Journal of thermal analysis and calorimetry**, 115(1), 275-283, 2014.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, 2016.

AMADOR, M. S. **Um modelo para o planejamento de estruturas de beneficiamento e armazenagem de biomassa proveniente de cadeias de suprimento verdes**. Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Aplicadas. Departamento de Engenharia de Produção. 52f, 2018.

CAMPOS, A. E. L.; NUNES, G. S.; OLIVEIRA, C. S.; TOSCANO, I. A. S. Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 960-964, fev. 2009.

CASTELLANI, D.; BARRELLA, W. Caracterização da piscicultura na região do Vale do Ribeira-SP. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 1, p. 168-176, 2005.

CIDU, R; FRAU, F. Distribuição de oligoelementos em frações aquosas filtradas e não filtradas: informações de rios e córregos da Sardenha (Itália). **Geoquímica Aplicada**, v. 24, n. 4, p. 611-623, 2009.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira 2019/20. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2019/20**, 2019.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), State of World Fisheries and Aquaculture. **Rome**: Fisheries and Aquaculture Department, 2018, 224p.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorption of Cu^{2+} and Cr^{3+} in waste water using bagasse fly ash | Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**, 2015.

FIORENTIN, D. E. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 142 f.

Dissertação (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM). Maringá-PR.

FOONG, S. Y. et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, 389, p. 124-401, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124401.

GOLVEIA, J. C. S. et al. Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) residue and its potential application in the bioremediation of 17-A-ethinylestradiol as a *Pycnoporus sanguineus* laccase inducer. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, v. 48, n. 6, p. 541-548, 2018.

JACKSON, J. **Metais pesados e outras substâncias tóxicas inorgânicas**. In: MATSUI, S. Diretrizes para o gerenciamento de Lagos – Gerenciamento de substâncias tóxicas em lagos e reservatórios. Vol. 4, ILEC, IIE. São Carlos, 2002. p. 71-88.

MALDONADO, A. C. D.; WENDLING, B. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados por Metais pesados. **Revista Agropecuária Técnica**, v. 30, n. 1, p. 21-32, 2009.

MO, J. et al. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 395-405, 2018.

MONTEIRO R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, PB, Zn, Ni pelas fibras do coco, em São Paulo / SP** [dissertação]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Área de Tecnologia Nuclear - materiais; 2009. 86 p.

NASCIMENTO, J. M.; SANTOS, J. J. S.; OLIVEIRA, J. D. Uso da serragem de madeira de Teca (*Tectona grandis*) modificada com ácido cítrico na biossorção de íons Cd (II) e Pb (II). **Ambiência**. v. n. 4, p. 955-968. 2016.

NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais potencialmente tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

NASCIMENTO, J.M.; OLIVEIRA J.D, Biossorção de metais potencialmente tóxicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) em biomassa seca de *pycnoporus sanguineus*. **Ecléticas Química**. v.39, p.151-163, 2014.

PARK, Y. et al. Overproduction of laccase by the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus* using apple pomace as inducer. **Mycobiology**, v. 42, n. 2, p. 193-197, 2014.

RAHMAN, M. M.; ADIL, M.; YUSOF, A. M.; KAMARUZZAMAN, Y. B.; ANSARY, R. H. Removal of heavy metal ions with acid activated carbons derived from oil palm and coconut shells. **Materials**, 2014.

RAMOS, B. P.; BOINA, R. F. Retenção de íons metálicos de cobre e zinco em casca de maracujá amarelo. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 4, n. 26, 2016.

RAO, P.; RATHOD, V. Valorization of food and agricultural waste: a step towards greener future. **The Chemical Record**, v. 19, n. 9, p. 1858-1871, 2019.

REGHIM, L. S. Qualidade da água e seu uso em pisciculturas. **PUBVET**, v. 11, p. 1-102, 2016.

RUBIO, F.; GONÇALVES, A. C.; MENEGHEL, A. P.; TEIXEIRA TARLEY, C. R.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science and Technology**, 2013.

SANTOS, P. F.; NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G.; TOKUMOTO, M. S.; CRUZ, R. S. DA. Chemical modification of four lignocellulosic materials to improve the Pb^{2+} and Ni^{2+} ions adsorption in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2019.

SANTOS, V. T. de F. **Frequência de micronúcleos em tambaquis de pisciculturas no município de Presidente Médici–RO: influência de agrotóxicos**. 2015.

SAPKOTA, A.; SAPKOTA, A. R.; KUCHARSKI, M.; BURKE, J.; MCKENZIE, S.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; VARENNES, A. DE; SANTOS SILVA, A. K. DOS; CONRADI, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

SILVA, F. B. D.; MONTEIRO, M. I. C.; CASTILHOS, Z. Avaliação de Risco à Saúde Humanana Ingestão de Peixes Contaminados com Metais em Barra Mansa – RJ. Parte I – Mercúrio. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFPE, 8. Recife. **Anais eletrônicos**. Recife: UFPE, **ENEEAmb e Fórum latino Americano de Engenharia e Sustentabilidade**. Brasília, 2016.

SILVA, R. E. **Perfil da piscicultura dos médios e grandes produtores do município de Matinha–Maranhão**. 2016.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; SULAYMON, A. H.; EBRAHIM, S. E.; MOHAMMEDRIDHA, M. J. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of $Pb(II)$, $Cr(III)$, and $Cd(II)$ ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 175-187, 2013.

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2013.

WALKER, P. E.; LAWRENCE, R. Aquaculture practices and potential human health risks: current knowledge and future priorities. **Environment international**, v. 34, n. 8, p. 1215-1226, 2008.

WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu^{2+} ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, 2012.

WU, Y.; ZHOU, J.; WEN, Y.; JIANG, L.; WU, Y. Biosorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Fe^{3+}) from aqueous solutions using activated sludge: Comparison of aerobic activated sludge with anaerobic activated sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 168, n. 8, p. 2079-2093, 2012.

WYMAN, V. et al. Lignocellulosic waste valorisation strategy through enzyme and biogas production. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 402-411, 2018.

CAPÍTULO I

CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS DO EPICARPO DO CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) E DO CAROÇO DO FRUTO DO AÇAIZEIRO (*Euterpe oleracea*) PARA FINS DE REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM TANQUES DE PISCICULTURA

Resumo: O manejo adequado dos sistemas de criação de peixes em tanques versa na manutenção da qualidade da água, já que a produção de organismos aquáticos é dependente de subsídios externos como o aporte de nutrientes, gerando resíduos, como metais, cujo acúmulo no sistema, pode ser prejudicial ao peixe, à microbiota aquática e ao corpo receptor e efluente dessa atividade. Uma alternativa de baixo custo e boa eficiência para a remoção dos íons metálicos é a biossorção. O objetivo foi caracterizar resíduos agroflorestais em filtros de leito fixo feitos do caroço do fruto do açaizeiro e do epicarpo do fruto do cupuaçuzeiro *in natura* e na forma de carvão ativado, no intuito de avaliar a capacidade de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e assim definir metodologias que sejam eficazes, na descontaminação dessas espécies em tanques de pisciculturas, a biomassa foi caracterizada pelas seguintes variáveis químicas: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH em KCl, PCZ e determinação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície da biomassa. Foi realizado um ensaio em coluna de leito fixo, na primeira fase (processo de biossorção), ocorreu à saturação dos biossorvente somente com a passagem de água deionizada, após a saturação foi iniciado o ensaio de biossorção. o sistema de filtragem foi mantido com fluxo contínuo por 5 horas, o efluente foi recolhido a cada 1 hora e armazenado em frascos de polietileno de cor escura. Percebeu-se que as características estudadas afirmam que ambas as biomassas são capazes de absorver metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Educação Ambiental, *Euterpe oleracea*, *Theobroma grandiflorum*.

Abstract: The proper management of fish farming systems in ponds is about the maintenance of water quality, since the production of aquatic organisms is dependent on external subsidies such as the supply of nutrients, generating residues such as metals, whose accumulation in the system can be harmful to the fish, the aquatic microbiota and the receiving body and effluent from this activity. A low-cost and good-efficiency alternative for the removal of metal ions is biosorption. The objective was to characterize agroforestry residues in fixed bed filters made from the seed of the açai fruit and the epicarp of the cupuaçuzeiro fruit *in natura* and in the form of activated carbon, in order to evaluate the adsorption capacity of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} and thus define methodologies that are effective, in the decontamination of these species in fish farms, the biomass was characterized by the following chemical variables: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH in KCl, PCZ and determination of acid and basic groups present on the surface of the biomass. A fixed bed column assay was carried out, in the first phase (biosorption process), the saturation of the bio sorbents occurred only with the passage of deionized water, after saturation the biosorption test was started. the filtration system was maintained with continuous flow for 5 hours, the effluent was collected every 1 hour and stored in dark colored polyethylene bottles. It was noticed that the characteristics studied state that both biomasses are capable of absorbing potentially toxic metals

Keywords: Environmental Education, *Euterpe oleracea*, *Theobroma grandiflorum*.

1 INTRODUÇÃO

O aumento na demanda dos produtos provenientes da aquicultura tem causado preocupação em muitas áreas públicas e privadas, especialmente em relação aos impactos ambientais dos recursos hídricos, além das questões de segurança alimentar, responsabilidade ambiental entre outros (FAO, 2018). O crescimento populacional, concomitante ao aumento da exploração de recursos naturais, interferiu na dinâmica dos ambientes aquáticos pelo lançamento de resíduos sem tratamento apropriado, entre os quais podemos destacar, fármacos, corantes, produtos estéticos, metais pesados e demais (RIBAS et al., 2021).

Para que isso seja possível, o cultivo de organismos aquáticos deve ser efetivado com manejo adequado, como manutenção correta dos tanques através da limpeza, bem como a realização de calagem e adubação quando necessário (MACEDO & SIPAÚBA-TAVARES, 2010); arração usando produtos de boa qualidade e na quantidade apropriada para a densidade de organismos cultivados (SPADOTTO & RIBEIRO, 2006) e o emprego de filtros biológicos para ajustar a qualidade da água para o cultivo de organismos aquáticos e reduzir a carga de nutrientes do efluente (SIPAÚBA-TAVARES et al., 2002).

Há um crescente interesse no uso de adsorventes alternativos de baixo custo, que ofereçam capacidade de adsorção semelhante à do carvão ativo. Preferencialmente, esses adsorventes devem necessitar de pouco processamento e estar largamente disponíveis nas proximidades do local onde serão aplicados. Entre os adsorventes alternativos, podemos citar: bagaço de frutas (DOTTO; LIMA; PINTO, 2012); restos de folhas de chá (COSTA; COLLA; DUARTE, 2004); pele de maracujá (OLIVEIRA et al., 2009; AOAC, 1995) pele de tangerina (AOAC, 1995); casca da castanha do Pará (VAGHETI et al., 2003); casca de árvore (LIU; SHEN, 2008); coroa de abacaxi (LIU; LIU, 2008); mesocarpo do coco de babaçu (HO, 2006) e resíduos agroflorestais (NASCIMENTO et al., 2016).

O epicarpo do cupuaçu e o caroço do açaí são naturais de frutos amazônicos, muito consumidos na forma de sucos, sorvetes, doces e geleias. Estima-se que 2000 toneladas de casca de cupuaçu e 32000 toneladas de talo de açaí sejam produzidos anualmente no Brasil (BARBOSA-JR; KRUG; LIMA, 1999; LIMA et al., 1998). Os biossorventes com alta capacidade de biossorção exibem vários grupos funcionais presentes em sua área superficial, estes grupos agem como sítios ativos de metais durante o processo de biossorção (ZAGO, 2010; SANTOS; DINIZ, 2021). Por isso, tornam-se essenciais estudos que visem avaliar a quantidade de grupos básicos e ácidos presentes na superfície do biossorvente.

Diante do exposto, é possível compreender a necessidade de buscar materiais de baixo custo e alta eficiência para a remoção de metais potencialmente tóxicos dos tanques de piscicultura, o objetivo do trabalho foi caracterizar a biomassa do epicarpo do cupuaçu e o caroço de açaí *in natura* e em forma de carvão ativado em coluna de leito fixo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O presente projeto foi realizado em dois municípios da microrregião de Imperatriz Governador Edson Lobão-MA e Senador La Rocque-MA. Na microrregião de Imperatriz a atividade piscícola é caracterizada basicamente na criação em cativeiro do tambaqui (*Colossoma macropomum*) e seus híbridos tambatinga (*C. macropomum* x *Piaractus brachypomus*) e tambacú (*C. macropomum* x *Piaractus mesopotamicus*), sendo os municípios de Imperatriz-MA, Governador Edson Lobão-MA e Senador La Rocque-MA os principais centros de produção na microrregião, abastecendo o mercado dessa cidade e circunvizinhança.

As amostras de água foram coletadas nos tanques de piscicultura próximo ao canal de saída da água dos tanques com auxílio de coletor de Swinder-Pantalas. Foram transferidas para garrafas de polietileno de 2 L de capacidade previamente lavadas no laboratório, e no próprio local de amostragem foram lavadas três vezes, consecutivamente, com água dos tanques. As amostras foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental (LPQA) da UEMASUL – *Campus* Imperatriz-MA, sob resfriamento. As coletas foram realizadas sempre no período da manhã entre 8:00 horas da manhã e 11:00 horas da manhã. As análises das águas foram realizadas a temperatura ambiente e o pH de acordo com o pH dos tanques de pisciculturas.

2.2 Montagem da estrutura filtrante

Na montagem do filtro de biossorção/dessorção utilizou-se a estrutura composta por um galão de 10 L para a armazenagem da água residuária coletada, que constava com uma torneira acoplada, para o controle da vazão de água, visando à distribuição homogênea no filtro. As colunas foram montadas em tubos de PVC com diâmetro de 20 mm de comprimento e 15 cm de altura.

Para evitar que o material flutuasse ao receber as águas residuárias dos tanques de piscicultura, foi utilizado na parte interna do orifício uma tela (malha 1,0 mm), tanto na parte superior e inferior da coluna para que o material filtrante não flutuasse para fora. A coluna foi preenchida com 5g de cada biomassa, por vez e realizado o ensaio.

O monitoramento da coluna de filtração foi realizado por 5 horas, após o início do ensaio, na primeira fase (processo de biossorção), decorreu a saturação dos biossorventes somente com a passagem de água destilada, após a saturação foi iniciado o ensaio de

biossorção. O efluente, resultante da coluna filtrante foi coletado em intervalos de 1 hora em 1 hora, coletando uma alíquota de 40 ml, no qual foram imediatamente identificados e armazenados para posteriormente ser determinada a concentração dos metais: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} . Os testes foram realizados à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$).

2.3 Preparação do biossorvente

Após a aquisição do material, foram levados ao Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental (LPQA) da UEMASUL – *Campus* Imperatriz-MA, em seguida foram lavados com água de torneira para a remoção de detritos. O material foi escovado com cerdas de polipropileno e lavadas com água deionizada. O material utilizado foi fragmentado e colocado para secar na estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 24 horas. Em seguida o produto foi armazenado para a obtenção do carvão ativado.

Após a secagem do material na estufa, as biomassas caroço do açaí e epicarpo do cupuaçu foram submetidos ao processo de pirólise na mufla. Os materiais foram queimados na mufla à temperatura de $330\text{ }^\circ\text{C}$. As características visuais de carvão foram observadas nas biomassas após aproximadamente 1 hora e 30 minutos de pirólise na mufla. Após a queima esse material foi deixado ao ar para resfriamento.

Uma porção dos carvões foram ativados com soluções ácidas de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ por 24 horas. Passado esse período, os carvões foram lavados com água destilada e solução tampão ($\text{pH } 5,0$) e colocadas para secar a temperatura ambiente. Em seguida esse produto foi triturado em moinho e acondicionado.

2.4 Determinação de pH em H_2O e KCl

As amostras dos resíduos secos ao ar, e passadas em peneira de $0,35\text{ mm}$, foram submetidas à análise de pH em água e $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$. Foram determinados potenciométricamente em suspensão resíduo: solução 1:2,5 em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ e H_2O , empregando $10,0\text{ gramas}$ de cada amostra foram acrescentados 25 mL de água: $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ e agitando-se por 40 min . Em seguida foi medido o pH nas amostras segundo Raji et al., (2001). As análises foram feitas em duplicata.

2.5 pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ foi descrita por Regalbuto & Robles (2004). O procedimento consistiu em misturar 50 mg do resíduo com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH de equilíbrio após 24 horas. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 mol L⁻¹ e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹, pois ambos os reagentes possuem atividade próxima a sua concentração. As análises foram feitas em duplicatas.

Após o tempo o valor do pH_{final} (pH_f) foi anotado. A diferença entre o pH_{inicial} (pH_i) e pH_{final} (pH_f) foi calculada ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) e feito o gráfico de ΔpH em função de pH_i. O valor onde ΔpH for 0 será chamado de ponto de carga zero da biomassa. Portanto, PCZ corresponde à faixa onde o valor final de pH permanece constante independentemente do valor de pH_i, ou seja, comporta-se como um tampão (MIURA et al., 2010; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2014).

2.6 Determinação dos grupos na superfície dos resíduos pelo Método de Boehm

O método de titulação de Boehm (BOEHM, 1994), foi utilizado para a quantificação de grupos funcionais na superfície das biomassas com algumas alterações. Foram preparadas e padronizadas soluções de: HCl 0,1 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹, NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ e Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹. Em erlenmeyers contendo 0,5 g da biomassa, adicionou-se 50 mL de cada solução padrão separadamente. Utilizou-se os brancos correspondentes em triplicata, acrescentados de 10 mL de cada solução padrão sem adição da biomassa. Os erlenmeyers foram agitados por 24 horas na mesa agitadora.

2.7 Determinação de grupos básicos

Aproximadamente 0,5 g da biomassa foram transferidas para um erlenmeyer de 250 mL. Foram acrescentados 50 mL de solução de HCl 0,10 mol L⁻¹. O erlenmeyer foi fechado com filme plástico e submetido à agitação em mesa agitadora à temperatura ambiente durante 24 horas. Decorrido o tempo de agitação a mistura foi filtrada e retirada uma alíquota de 10 mL do filtrado, em seguida foi titulada com solução padrão de NaOH 0,01 mol L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador.

Foi feita prova em branco, tomando-se 10 mL de solução padrão de HCl sem adição de biomassa e titulando-se com a solução padrão de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Todas as

determinações foram feitas com três repetições. A quantidade de grupos foi calculada pela equação 1 abaixo. Para obter-se a quantidade de grupo por grama de biomassa, divide-se o valor obtido pela massa da biomassa utilizada.

$$Q_B (\text{mol g}^{-1}) = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

V_{am} = Volume gasto para titular a amostra (ml);

V_b = Volume gasto para titular o branco (ml);

V_e = Volume desolução utilizado inicialmente (L);

V_{al} = Volume da alíquota retirado do filtrado (ml);

M = Concentração real da solução de NaOH (mol L^{-1}).

m = Massa da amostra (g).

2.8 Determinação de grupos ácidos

Na determinação dos grupos ácidos na superfície das biomassas, três amostras de 0,500 g biomassa foram pesadas e transferidas para erlenmeyers de 250 mL contendo 50,0 mL, de solução padrão de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio aproximadamente $0,1 \text{ meq L}^{-1}$. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e submetida a agitação em banho agitador à temperatura ambiente durante 24 horas. Decorrido o tempo de agitação as amostras foram filtradas, uma alíquota de 10 mL do filtrado contendo excesso de NaOH. Foi titulado com solução padrão de HCl.

No caso da titulação do carbonato e/ou bicarbonato, a uma alíquota de 10 mL do filtrado foi acrescentado de 15 a 20 mL respectivamente de solução padrão de HCl. A solução foi fervida e resfriada a temperatura ambiente, sendo em seguida titulada com uma solução padrão de NaOH, usando indicador de fenolftaleína. Um branco foi utilizado de cada solução básica em duplicata e titulado da mesma forma que as amostras. A quantidade de grupos carboxílicos (QC), lactônicos (QL) e fenólicos (QF) é dada pelas Equações 2, 3 e 4, respectivamente:

$$Q_C (\text{mol g}^{-1}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad \text{Equação 2}$$

$$Q_L (\text{mol g}^{-1}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_C \quad \text{Equação 3}$$

$$Q_F (\text{mol g}^{-1}) = \frac{(V_{\text{am}} - V_{\text{b}}).M.V_e - Q_C}{V_{\text{al.m}}} \quad \text{Equação 4}$$

2.9 Análise estatística

Os resultados experimentais foram obtidos através do valor médio \pm desvio padrão de três repetições das análises. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Microsoft Excel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH afeta o processo de adsorção, na medida que, este origina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade do pH varia bastante podendo ser acentuada ou não, uma vez que, as cargas da superfície dependem da composição e das propriedades superficiais da biomassa (APPEL et al., 2003). Os dados apresentados na Tabela 1 são referentes a média dos valores de pH em água, KCl e do ΔpH na superfície das biomassas.

De acordo com a Tabela 1 dos valores de pH, foi possível observar que nas biomassas os valores de pH em água foram maiores, que os valores de pH em KCl menores. O ΔpH ($\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) relaciona-se com o balanço de cargas elétricas na superfície das biomassas (SOUSA; OLIVEIRA, 2021). Quando o pH em $\text{H}_2\text{O} > \text{pH}$ em KCl predominam as cargas negativas, quando o pH em $\text{H}_2\text{O} < \text{pH}$ em KCl predominam as cargas positivas. Nas biomassas em estudo, de acordo com a tabela 1, pode-se observar que o ΔpH teve valores negativos, indicando que na superfície das biomassas predominam a presença de cargas negativas.

Tabela 1. Valores médios do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} e ΔpH das biomassas.

Biomassa	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	ΔpH
Açaí <i>in natura</i>	5,78	4,97	-0,81
Carvão ativado do açaí	5,68	1,07	-4,61
Cupuaçu <i>in natura</i>	6,06	5,72	-0,34
Carvão Ativado do cupuaçu	5,78	5,77	-0,01

Entende-se por PCZ o ponto referente ao pH onde a superfície possui carga neutra (MORUZZI et al., 2014). Segundo Freitas (2016), a adsorção de cátion é favorecida quando o pH da solução é maior que o pH do PCZ, pois a superfície estará carregada negativamente com íons OH^- , podendo absorver preferencialmente os cátions. Logo, de acordo com os valores obtidos pH_{PCZ} (Figura 1), as biomassas *in natura* e na forma de carvão ativado têm por características atuarem como trocadora catiônica, possuindo natureza ácida o que gera um caráter hidrofílico facilitando o processo de adsorção de cátions metálicos (NASCIMENTO; SANTOS; OLIVEIRA, 2016).

De acordo com os valores de pH do PCZ (Figura 1), as biomassas carvão ativado do açaí e carvão ativado do cupuaçu possuem características ácidas, podendo atuar como trocadora catiônica, e em soluções aquosas com o pH maior que o PCZ podem atuar como biossorventes de cargas positivas, adsorvendo preferencialmente os cátions dos metais. Isso mostra que em faixas de pH abaixo de 3,4, a biossorção é predominante de cargas negativas

e, acima do pH 3.4, a biossorção é predominante de cargas positivas.

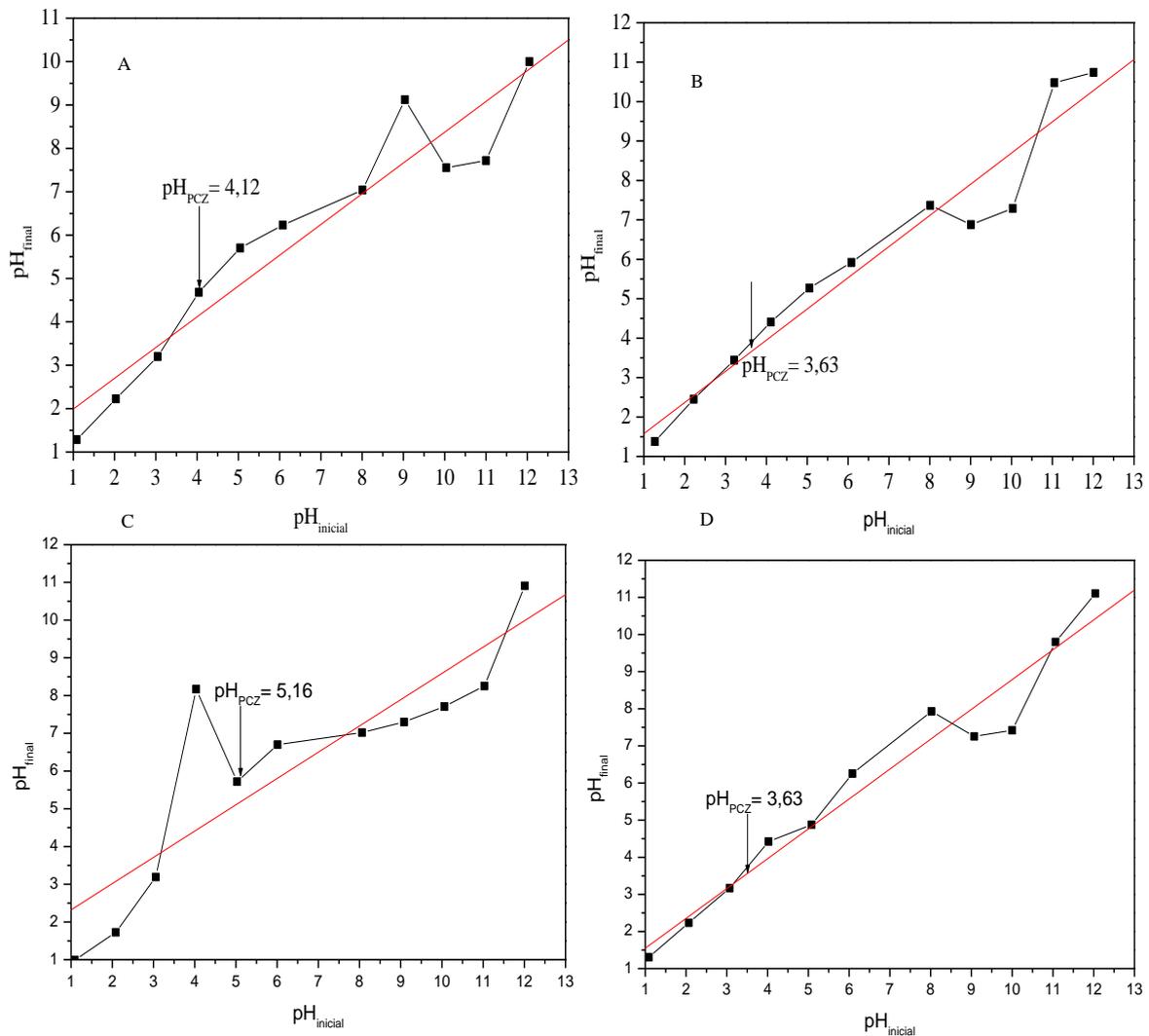


Figura 1. Estudo do ponto de carga zero da biomassa (A) epicarpo do cupuaçu *in natura*, (B) carço do açai *in natura*, (C) carvão ativado do carço do açai, (D) carvão ativado do epicarpo do cupuaçu.

De acordo com a tabela 2 é observado que para os grupos básicos o maior valor ocorreu no carvão ativado do cupuaçu, seguido do cupuaçu na forma *in natura*. Esse aumento dos grupos básicos indica que a superfície dos materiais possui mais grupos funcionais oxigenados com características básicas, tais como grupos hidroxila, carbonila e carboxila (ŠOŠTARIĆ et al., 2018). Nos grupos ácidos o maior valor ocorreu no grupo lactônico do cupuaçu *in natura*. A presença de grupos ácidos e básicos na biomassa é fundamental para o processo biossortivo de metais potencialmente tóxicos (NASCIMENTO et al., 2019).

Nas superfícies dos carvões ativados, encontram-se frequentemente grupos funcionais ácidos como carboxilas, lactonas e fenóis, além dos grupos funcionais básicos, tais como cromeno, cetona e pirona (GUPTA et al., 2020). A biomassa *in natura* tem um alto teor de grupos ácidos, especialmente grupos lactônicos, que estão presentes na celulose e lignina.

Na Tabela 2, estão demonstrados os valores encontrados de grupos ácidos na superfície das biomassas. Esses valores evidenciam que as biomassas apresentaram grupos ácidos em maior quantidade que grupos básicos, demonstrando, portanto, que a biomassa possui potencial característica de biossorvente de metais. As demais biomassas modificadas com ácido clorídrico possuem características ácidas devido à presença de grupos fenólicos, lactônicos e carboxílicos, sendo essencial sua presença para o processo de biossorção.

Santos et al. (2019) expõe que vários autores confirmaram que o processo de adsorção de íons metálicos em material lignocelulósicos ocorre por complexação, onde os grupos funcionais carboxilato ou carboxílico (R-COOH/R-COO-) e o fenolato ou fenólico (R-OH/ R-O-) quelam concomitantemente o íon metálico, formando complexos bidentados (R-COO-M-O-R`).

Nota-se de acordo com a tabela 2, que as biomassas possuem predominantemente grupo fenólicos. A modificação da biomassa para carvão ativado causou um aumento significativo de grupos lactônicos nas superfícies dos biossorventes. Estes resíduos formam uma biomassa residual rica em lignina, formando uma fonte rica em compostos fenólicos. Esta matriz fenólica possui potencial de ser biotransformada em novos compostos aromáticos, o que abre uma oportunidade para o desenvolvimento de novos compostos de importância médica, alimentícia ou de materiais com benefícios socioeconômicos e ambientais sendo uma alternativa descoberta para a destinação destes resíduos. (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2017).

Tabela 2. Valores dos grupos básicos e ácidos da biomassa *in natura* e em forma de carvão ativado.

Biomassa	Grupos básicos (mol g ⁻¹)	Grupos ácidos (mol g ⁻¹)		
		Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
Açaí <i>in natura</i>	2,0x10 ⁻³	4,2x10 ⁻³	3,3x10 ⁻³	5,5x10 ⁻³
Carvão ativado do açaí	7,6x10 ⁻³	4,3x10 ⁻³	1,8x10 ⁻³	7,2x10 ⁻³
Cupuaçu <i>in natura</i>	6,5x10 ⁻³	4,5x10 ⁻³	8,3x10 ⁻⁴	7,7x10 ⁻³
Carvão Ativado do cupuaçu	8,2x10 ⁻³	4,1x10 ⁻³	1,5x10 ⁻³	6,7x10 ⁻³

Os parâmetros pH em água e KCl, ponto de carga zero e a quantificação dos grupos ácidos e básicos na superfície das biomassas apontaram características favoráveis para

remoção de íons metálicos Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , presentes nas águas dos tanques de piscicultura. Isso foi comprovado com o ensaio de remoção dos íons utilizando uma coluna de leito fixo.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no estudo (grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos) e a titulação de Boehm estão envolvidos na sorção dos metais, predizendo que os mecanismos que descrevem a adsorção são troca iônica e reação de complexação.

A determinação de grupos ácidos e básicos segundo o método de Boehm demonstrou que as biomassas em estudo possuem estes grupos em sua superfície. A biomassa do epicarpo do cupuaçu *in natura* possui em relação ao caroço do fruto do açaizeiro *in natura* uma maior quantidade de grupos básicos, porém o maior número foi encontrado no epicarpo do cupuaçu em forma de carvão ativado ($8,2 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$) e a menor quantidade de grupos básicos foi encontrada no caroço do fruto do açaizeiro *in natura* ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$).

O estudo referente aos grupos ácidos evidenciou que tanto o epicarpo do cupuaçu como o caroço do fruto do açaizeiro, sejam na forma de carvão ativado ou *in natura* possuem grupos carboxílicos em sua superfície. O maior número de grupos ácidos foi encontrado como nas biomassas *in natura*.

Assim, através deste trabalho, percebe-se que as biomassas caroço do fruto do açaizeiro e o epicarpo do cupuaçu, ambas *in natura* e em forma de carvão ativado, apresentam características concordantes para a absorção de metais potencialmente tóxicos.

5 REFERÊNCIAS

AOAC, **Official Methods of Analysis**, AOAC, Washington, DC, 1995.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, 2003.

BALLESTEROS, L. F. et al. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623-631, 2017.

BARBOSA-JR., F. KRUG, F.J. LIMA, E.C. On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters, **Spectrochim. Acta B** 54 p.1155–1166, 1999.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

COSTA, J.A.V. COLLA, L.M. DUARTE, P.F.F. Improving *Spirulina platensis* biomass yield using a fed-batch process, **Bioresour. Technol.** 92 p. 237–241, 2004.

DOTTO, G.L. LIMA, E.C. PINTO, L.A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis, **Bioresour. Technol.** 103 p. 123–130, 2012.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), State of World Fisheries and Aquaculture. **Rome**: Fisheries and Aquaculture Department, 2018, 224p.

FREITAS, J. I. de S. **Tratamento de água produzida usando a técnica combinada de floculação por arólito misturado com mistura/moringa oleífera**. Dissertação de Mestrado. Brasil, 2016.

GUPTA, S.; PALANSOORIYA, K. N.; DISSANAYAKE, P. D.; OK, Y. S.; KUA, H. W. Carbonaceous inserts from lignocellulosic and non-lignocellulosic sources in cement mortar: Preparation conditions and its effect on hydration kinetics and physical properties. **Construction and Building Materials**, 2020.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems, **J. Hazard Mater.** v.136 p. 681–689, 2006.

LIMA, E.C. KRUG F.J., NOBREGA, J.A. NOGUEIRA, A.R.A. Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, **Talanta** v.47, p.613–623, 1998.

LIU, Y. SHEN, L. A general rate law equation for biosorption, **Biochem. Eng. J.** 38 p. 390–394, 2008.

LIU, Y. LIU, Y.J. Review– biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, **Sep. Purif. Technol.** 61, p. 229–242, 2008.

MACEDO, C. F.; SIPAÚBA-TAVARES, L. H. Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: consequências e recomendações. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 149 – 163, 2010.

MIURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V.; MARTINELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação de casca de arroz na adsorção de íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6. p. 1272-184, 2010.

MORUZZI, R. B. et al. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014.

NASCIMENTO, J. DE L.; MAGALHÃES JÚNIOR, G. A.; PORTELA, R. R.; SOUSA NETO, V. DE O.; BUARQUE, P. M. C.; OLIVEIRA, M. DE S.; MOURA, C. P. DE. Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 2019.

NASCIMENTO, J. M.; SANTOS, J. J. S.; OLIVEIRA, J. D. Uso da serragem de madeira de Teca (*Tectona grandis*) modificada com ácido cítrico na biossorção de íons Cd (II) e Pb (II). **Ambiência**. v. n. 4, p. 955-968. 2016.

OLIVEIRA, E.G. ROSA, G.S. MORAES, M.A. PINTO L.A.A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis* utilizing perpendicular air flow, **Bioresour. Technol.** 100, p.1297–1303, 2009.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001.285 p.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

RIBAS, P. P. et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, 9(1), p. 165175, 2021.

SANTOS DE S., H., & DINIZ DE O., J. Caracterização da biomassa casca de cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum*) e casca de açaí (*Euterpe Oleracea*) biomassa para remover metais potencialmente tóxicos de efluentes de laboratório químico. **Revista de Debates Interdisciplinares**, 2 (03), 2021. <https://doi.org/10.51249/jid02.03.2021.447>

SANTOS, P. F.; NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G.; TOKUMOTO, M. S.; CRUZ, R. S. DA. Chemical modification of four lignocellulosic materials to improve the Pb^{2+} and Ni^{2+} ions adsorption in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2019.

SIPAÚBA-TAVARES, L. H.; FÁVERO, E. G. P.; BRAGA, F. M. S. Utilization of macrophyte biofilter in effluent from aquaculture: I. Floating plant. **Brazilian Journal of Biology**, v. 62, n. 4, p. 713-723, 2002.

ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, 2018.

SOUSA, H. S., OLIVEIRA, J. D. Caracterização das biomassas casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e do caroço do fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea*) para fins de remoção de metais potencialmente tóxicos em efluentes de Laboratório de Química. **Estudos em Ciências exatas, naturais e biológicas**, v. 1, cap. 7, p. 98-113, 2021.

SPADOTTO, C. A.; RIBEIRO, W. C. **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006, 319p.

VAGHETTI, J.C.P. ZAT, M. BENTES, K.R.S. FERREIRA, L.S. BENVENUTTI, E.V. LIMA, E.C. 4- Phenylenediaminepropylsilica xerogel as a sorbent for copper determination in waters by slurry-sampling ETAAS, **J. Anal. Atom. Spectrom.** 18, p. 376–380, 2003.

ZAGO, J. F. **Influência das características físico-químicas de carvões ativadas na adsorção de saxitoxinas**. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2010.

CAPÍTULO II

BIOSSORVENTES A PARTIR DO EPICARPO DO CUPUAÇU E CAROÇO DO AÇAÍ PARA ADSORÇÃO DOS METAIS Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} EM TANQUES DE PISCICULTURA

Resumo: A adsorção é um procedimento de tratamento de baixo custo, fácil instalação e operação, mas o uso do carvão ativado como adsorvente acarreta custos elevados para a operação. Uma alternativa economicamente viável é o uso de materiais naturais com baixo valor agregado, os bioadsorventes. Dessa forma, o presente trabalho buscou valorizar o resíduo proveniente do epicarpo do cupuaçu e o caroço do açaí através da sua aplicação como potencial de bioadsorção para o tratamento da água em tanques de piscicultura, avaliando a remoção de metais potencialmente tóxicos como manganês, zinco, cobre, cádmio, usando coluna de leito fixo. As biomassas utilizadas foram provenientes do epicarpo do cupuaçu e do caroço do açaí. O material foi carbonizado para obtenção do carvão vegetal. Em seguida, foram realizados os ensaios de adsorção para obtenção da eficiência de remoção dos metais, as soluções obtidas após passagem pela coluna foram analisadas para determinação da concentração dos metais estudados por técnica de espectrometria de absorção atômica, bem como as isotermas de adsorção. A partir dos gráficos linearizados dos modelos de Langmuir e Freundlich foi possível concluir que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio para Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , com um coeficiente de correlação acima de 0,9322 e para o Cd^{2+} foi a isoterma de Langmuir. Por fim, conclui-se que o processo de bioadsorção teve ótimo desempenho para remoção dos metais estudados, com resultados satisfatórios que podem ser aplicados a sistemas adsorptivos envolvendo efluentes com elevado teor de metais.

Palavras-chave: Bioadsorção, *Euterpe oleracea*, *Theobroma grandiflorum*.

Abstract: Adsorption is a low-cost treatment procedure, easy to install and operate, but the use of activated carbon as an adsorbent entail high operating cost. An economically viable alternative is the use of natural materials with low added value, the bio adsorbents. In this way, the present work sought to value the residue from the epicarp of cupuaçu and the seed of açaí through its application as biosorption potential for the treatment of water in fish farming ponds, evaluating the removal of potentially toxic metals such as manganese, zinc, copper, cadmium, using fixed bed column. The biomasses used came from the epicarp of cupuaçu and the seed of açaí. The material was carbonized to obtain charcoal. Then, the adsorption tests were carried out to obtain the metal removal efficiency, the solutions obtained after passing through the column were analyzed to determine the concentration of the studied metals by atomic absorption spectrometry technique, as well as the adsorption isotherms. From the linearized graphs of the Langmuir and Freundlich models, it was possible to conclude that the Freundlich isotherm was the one that best fitted the equilibrium experimental data for Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , with a correlation coefficient above 0.9322 and for the Cd^{2+} was the Langmuir isotherm. Finally, it is concluded that the biosorption process had excellent performance for the removal of the studied metals, with satisfactory results that can be applied to adsorption systems involving effluents with high metal content.

Keywords: Biosorption, *Euterpe oleracea*, *Theobroma grandiflorum*.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação da água causada por poluentes como metais, hormônios e fármacos; é encarada como um dos principais problemas ambientais atuais, junto com o desmatamento, aquecimento global e a degradação do solo, porque, traz consequências que impactam diretamente na população, por conseguinte reflete diretamente na qualidade de vida da mesma, já que todos poluentes citados são recalcitrantes (FICK et al., 2009).

Um dos adsorventes mais usados na indústria é o carvão ativado, este possui diversas propriedades favoráveis ao processo de adsorção, tais como: alta área superficial, estrutura microporosa, distribuição uniforme no tamanho de poros, alta porosidade, muitos sítios ativos e elevada resistência mecânica (WITEK-KROWIAK, 2012). Porém, seu uso ainda é bastante restrito devido aos elevados custos de produção.

Nos últimos anos, os pesquisadores têm buscado materiais alternativos, economicamente viáveis, que sejam tão eficazes quanto o carvão ativado. Diferentemente do carvão ativado, os carvões vegetais se apresentam como uma nova opção de adsorventes de baixo custo, alta eficiência, de origem renovável e com alta disponibilidade ao redor do mundo. Além disso, diversos estudos mostram como o desenvolvimento e uso destes carvões pode auxiliar a mitigar as implicações do aquecimento global na remediação de solos (DAI et al., 2019).

O bioadsorvente de materiais lignocelulósicos têm sido amplamente avaliados, pois estes possuem estrutura peculiar, alta porosidade, elevada área superficial, características físico-químicas, estabilidade química, alta reatividade e excelente seletividade para compostos aromáticos e metálicos, resultante da presença de grupos reativos químicos, tais como, hidroxil, acetamido ou amino, nas cadeias poliméricas. Outra qualidade importante desses materiais é a presença da lignina que é um dos maiores constituintes com alto teor de carbono, além de possuir uma estrutura fenólica funcionalizada. Os grupos funcionais existentes na lignina tais como álcoois, aldeídos, cetonas, carboxílicos, fenólicos e éter, tem a aptidão de ligar poluentes aquáticos em diferentes mecanismos de ligação (HAFSHEJANI et al., 2016).

Por outro lado, a produção de carvões a partir de biomassas para aumentar sua capacidade de bioadsorção também é uma metodologia muito empregada e estudada dentro dos bioadsorventes. SANTOS (2020) transformou a casca de banana nanica em carvões ativados por meio de um processo de pirólise e o aplicou na remoção de chumbo em soluções aquosas. Esse carvão obteve um ótimo comportamento pois adsorveu totalmente os íons de chumbo nos experimentos para a solução em pH 5 e mais de 90% em outros pHs estudados.

As isotermas de Langmuir são equações muito empregadas para representação de processos de adsorção. Ela parte da hipótese de que as moléculas são adsorvidas em um número de sítio definido e localizado, com adsorção em monocamadas e superfícies homogêneas. As moléculas adsorvidas não interagem entre si e cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma molécula do adsorbato. Assume-se que, o método é energeticamente idêntico em todos os sítios, independentemente de ter moléculas adsorvidas na vizinhança (NASCIMENTO et al., 2014).

A isoterma de Freundlich pode ser aplicada em sistemas não ideais com superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. O modelo analisa o sólido heterogêneo, uma vez que, aplica uma distribuição exponencial de calores de adsorção em cada sítio com uma diferente energia (NASCIMENTO et al., 2014).

Com base nessas informações esse trabalho tem como justificativa avaliar se os biossorventes compostos pelo epicarpo do cupuaçu e caroço do açaí removem metais potencialmente tóxicos em tanques de piscicultura, nas cidades de Senador La Rocque-MA e Governador Edson Lobão-MA, para que apresente desempenho favorável tanto quanto os materiais preparados para serem aplicados na função de remover e recuperar íons metálicos, como o carvão ativado.

No Brasil, a produção de açaí e cupuaçu apresentam uma grande relevância no cenário econômico, notadamente nas regiões Norte e Nordeste do país, uma vez que a comercialização da polpa gera empregos, movimenta a economia, e provê alimentação e renda para uma parte da população. Como principal resíduo da indústria de processamento do açaí, o caroço correspondente a aproximadamente 85% do fruto e o epicarpo do cupuaçu cerca de 45% (SILVA; PIERRE, 2021).

Por não ter uma destinação e aplicação adequada, estes resíduos são descartados aleatoriamente pelas ruas, podendo causar danos ambientais. Levando em consideração a necessidade de destinação do subproduto gerado pela agroindústria do açaí e cupuaçu justificasse o desenvolvimento de novos biossorventes para o tratamento de água contaminadas com metais potencialmente tóxicos, o presente trabalho tem por objetivo geral avaliar a eficiência da adsorção *in natura* e em biocarvão do endocarpo do fruto do Açaí e do epicarpo do Cupuaçu na remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} em tanques de piscicultura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O presente projeto foi realizado em dois municípios da microrregião de Imperatriz Governador Edson Lobão-MA e Senador La Rocque-MA. Na microrregião de Imperatriz a atividade piscícola é caracterizada basicamente na criação em cativeiro do tambaqui (*Colossoma macropomum*) e seus híbridos tambatinga (*C. macropomum* x *Piaractus brachypomus*) e tambacú (*C. macropomum* x *Piaractus mesopotamicus*), sendo os municípios de Imperatriz-MA, Governador Edson Lobão-MA e Senador La Rocque-MA os principais centros de produção na microrregião, abastecendo o mercado dessa cidade e circunvizinhança.

As amostras de água foram coletadas nos tanques de piscicultura próximo ao canal de saída da água dos tanques com auxílio de coletor de Swinder-Pantalas. Foram transferidas para garrafas de polietileno de 2 L de capacidade previamente lavadas no laboratório, e no próprio local de amostragem foram lavadas três vezes, consecutivamente, com água dos tanques. As amostras foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental (LPQA) da UEMASUL – *Campus* Imperatriz-MA, sob resfriamento. As coletas foram realizadas sempre no período da manhã entre 8:00 horas da manhã e 11:00 horas da manhã. As análises das águas foram realizadas a temperatura ambiente e o pH de acordo com o pH dos tanques de pisciculturas.

2.2 Montagem da estrutura filtrante

Na montagem do filtro de biossorção/dessorção utilizou-se a estrutura composta por um galão de 10 L para a armazenagem da água residuária coletada, que constava com uma torneira acoplada, para o controle da vazão de água, visando à distribuição homogênea no filtro. As colunas foram montadas em tubos de PVC com diâmetro de 20 mm de comprimento e 15 cm de altura.

Para evitar que o material flutuasse ao receber as águas residuárias dos tanques de piscicultura, foi utilizado na parte interna do orifício uma tela (malha 1,0 mm), tanto na parte superior e inferior da coluna para que o material filtrante não flutuasse para fora. A coluna foi preenchida com 5g de cada biomassa, por vez e realizado o ensaio.

O monitoramento da coluna de filtração foi realizado por 5 horas, após o início do ensaio, na primeira fase (processo de biossorção), decorreu a saturação dos biossorventes somente com a passagem de água destilada, após a saturação foi iniciado o ensaio de

biossorção. O efluente, resultante da coluna filtrante foi coletado em intervalos de 1 hora em 1 hora, coletando uma alíquota de 40 ml, no qual foram imediatamente identificados e armazenados para posteriormente ser determinada a concentração dos metais: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} . Os testes foram realizados à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$).

2.3 Preparação do biossorvente

Após a aquisição do material, foram levados ao Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental (LPQA) da UEMASUL – *Campus* Imperatriz-MA, em seguida foram lavados com água de torneira para a remoção de detritos. O material foi escovado com cerdas de polipropileno e lavadas com água deionizada. O material utilizado foi fragmentado e colocado para secar na estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 24 horas. Em seguida o produto foi armazenado para a obtenção do carvão ativado.

Após a secagem do material na estufa, as biomassas caroço do açaí e epicarpo do cupuaçu foram submetidos ao processo de pirólise na mufla. Os materiais foram queimados na mufla à temperatura de $330\text{ }^\circ\text{C}$. As características visuais de carvão foram observadas nas biomassas após aproximadamente 1 hora e 30 minutos de pirólise na mufla. Após a queima esse material foi deixado ao ar para resfriamento.

Uma porção dos carvões foram ativados com soluções ácidas de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ por 24 horas. Passado esse período, os carvões foram lavados com água destilada e solução tampão (pH 5,0) e colocadas para secar a temperatura ambiente. Em seguida esse produto foi triturado em moinho e acondicionado.

2.4 Montagem da coluna de Leito Fixo e Ensaio de Biossorção

A escolha da utilização do leito fixo tem suas vantagens, pois é simples de se operar, ocupa um pequeno espaço para sua instalação, baixo custo de construção, não polui o meio ambiente, pode ser regenerado em baixas temperaturas com o uso de energia solar, o tratamento ocorre de forma contínua e a fácil ampliação da escala laboratório para escala industrial (VEIT et al., 2008).

A estrutura da coluna de leito fixo foi montada com adaptações do método descrito por (FILHO; BRANDÃO et al. 2000), utilizou-se um galão de 60 L para armazenar a água residuária coletada, equipadas com uma torneira para controlar a visão de água nas colunas da filtragem. As colunas foram montadas em tubos de PVC com diâmetro de 20 mm de

comprimento e 15 cm de altura.

Para evitar que o material flutuasse ao receber a água residuária dos tanques de piscicultura, utilizaram-se telas de malha na parte superior e inferior da coluna. A coluna foi preenchida com 10 gramas das biomassas e realizado o ensaio. O reservatório ligado a uma torneira para o controle da vazão de água proveniente dos tanques de piscicultura.

O controle da coluna de leito fixo foi realizado por 10 horas, na primeira fase após o início do ensaio, ocorreu a saturação das biomassas com a passagem da água destilada, após a saturação deu-se início ao processo de bioissorção. O efluente, era coletado a cada 1 hora ou até que se obtivesse o volume de 50 mL da água resultante da coluna de leito filtrante.

As amostras foram em seguidas armazenadas para a determinação das espécies metálicas investigadas Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} utilizando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chamas (FAAS), VARIAN – modelo Espectra AA/55.

A capacidade e a eficiência de bioissorção dos bioissorvente foram calculados pelas equações 1 e 2 respectivamente:

$$Q_e = \frac{C_0 \times Fm}{ms} \int_0^T \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dT \quad (1)$$

Onde:

Q_e = Capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1});

C_0 = Concentração inicial da solução (mg L^{-1});

C = Concentração do metal num determinado volume (mg L^{-1});

ms = Massa de adsorvente em gramas (kg);

Fm = Fluxo volumétrico em (L min^{-1});

T = Tempo (min).

A eficiência de remoção foi obtida pela Equação (2)

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C) * 100}{C_0} \quad (2)$$

2.5 Capacidade e Eficiência de Bioissorção e aplicação das Isotermas de Adsorção

A Capacidade de remoção da coluna (Q_e) foi obtida pela equação abaixo:

$$Q_e = \frac{C_0 \times Fm}{ms} \int_0^T \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dT \quad (3)$$

Em que:

Q_e = capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial da solução (mg L⁻¹);

C = concentração do metal num determinado volume (mg L⁻¹); m_s = massa de adsorvente em gramas (kg);

Fm = fluxo volumétrico em (L min⁻¹);

T = tempo (min.).

A eficiência de remoção foi obtida pela equação abaixo:

$$\% \text{Remoção} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

2.6 Aplicação da isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir admite que a adsorção ocorra em sítios específicos e sendo estes homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula (ERDOGAN et al., 2005).

A linearização, através da regressão linear do gráfico de $1 / m_{\text{ads}}$ em função de $1 / C_e$ (equação 3), fornece os coeficientes linear $1 / m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ e o angular $1 / m_{\text{máx}}$.

$$1 / m_{\text{ads}} = 1 / m_{\text{máx}}^{\text{ads}} K_L C_e + 1 / m_{\text{máx}}^{\text{ads}} \quad (3)$$

Onde:

m_{ads} = Massa do adsorvato remanescente na solução de equilíbrio, mg g⁻¹;

$m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ = Capacidade de adsorção máxima correspondendo a cobertura completa da monocamada, mg g⁻¹;

K_L = Constante de equilíbrio relacionada com a energia de adsorção L mg⁻¹;

C_e = Concentração do soluto em equilíbrio que permanece em solução mg L⁻¹.

2.7 Aplicação da isoterma Freundlich

A isoterma de Freundlich é usada em sistemas que possuem superfície heterogênea onde a adsorção ocorre em multicamadas originando interações entre as moléculas do adsorvato. Para este estudo utilizou-se a seguinte equação:

$$m_{\text{ads}} = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

A forma linearizada (equação 6) é encontrada aplicando-se o logaritmo a (equação 4) onde o coeficiente linear é $1 / n$ e o angular é dado por $\log K_F$. Se $n > 1$, a superfície do

adsorvente será energeticamente heterogênea supondo-se que os sítios de maior energia serão os primeiros a serem ocupados.

$$\log m_{\text{ads}} = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (6)$$

Onde:

m_{ads} = Quantidade de metal adsorvido, mg g^{-1} .

C_e = Concentração do soluto em equilíbrio que permanece em solução mg L^{-1}

K_F = Constante de Freundlich mg g^{-1}

$1/n$ = Heterogeneidade energética de sítios de adsorção

2.8 Determinação de MPT por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

As determinações de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} foi determinado por Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) modelo VARIAN – Espectra AA/55, com corretor de fundo com lâmpada de deutério. Soluções padrão utilizadas para a calibração do instrumento foram preparadas com base em alíquotas de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} .

2.9 Análise Estatística

Após a construção dos gráficos foram obtidos os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich através da regressão não linear utilizando o Software Origin 8.0 ©.

3 RESULTADOS

3.1 Estudo das determinações da capacidade, eficiência de bioadsorção e aplicação dos isoterms de adsorção

As concentrações residuais dos íons metálicos foram determinadas por espectrometria de absorção atômica no modo chama. Na figura 3 podemos observar que a biomassa de açaí *in natura*, na filtração da água do tanque de piscicultura do município de Senador La Roque, teve a capacidade de remoção dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} com os valores encontrados de Q_e ($5,1227694 \times 10^{-3}$; $3,4628757 \times 10^{-3}$; $3,001163 \times 10^{-3}$) constante após cinco horas de ensaio. Esse comportamento indica que esse bioadsorvente tende a uma linearização. Esse comportamento pode ser justificado pela diminuição dos sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente no decorrer do tempo, indicando uma redução na capacidade de bioadsorção dessas espécies metálicas na superfície da biomassa.

No que tange a capacidade de remoção do metal Mn^{2+} , observou-se que o mesmo teve sua melhor efetivação na 4 hora de filtração ($Q_e = 8,79109378 \times 10^{-2}$), seguido por um declínio na hora seguinte ($Q_e = 1,13120692 \times 10^{-2}$), que pode ser explicada pela ligação das espécies metálica (Mn^{2+}) nos grupos funcionais da superfície da biomassa, que em segundo tempo ocorre apenas uma interação físico-química, demonstrando assim uma redução na capacidade de remoção.

Na figura 1 podemos observar que na biomassa carvão ativado do açaí na filtração do tanque de piscicultura do município de Senador La Roque, a capacidade de remoção do metal Mn^{2+} teve sua melhor hora na 2 hora de filtração, seguido pela diminuição observada em 3 horas de filtração após esse tempo os valores de remoção foram negativos, esses valores foram observados até a 8 hora de filtração, quando a capacidade de remoção aumentou relativamente.

Esse rápida bioadsorção nos primeiros tempos de contato entre o adsorbato e o bioadsorvente pode ser explicado pela ligação das espécies metálica (Mn^{2+}) nos grupos funcionais da superfície da biomassa que em segundo tempo ocorre apenas uma interação físico-química, demonstrando assim uma redução na capacidade de remoção.

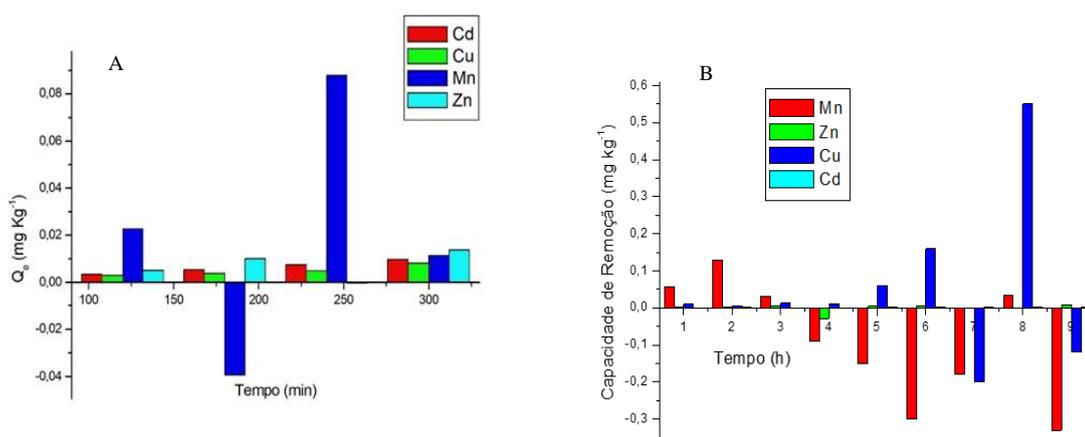


Figura 1. Capacidade de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , na (A) biomassa de açai *in natura*, (B) carvão ativado de caroço de açai no tanque de piscicultura do município Senador La Roque.

No que tange a capacidade de remoção dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} observou-se que os valores encontrados foram considerados relativamente baixos indicando uma reduzida capacidade de bioissorção dessas espécies metálicas na superfície da biomassa. No entanto, a bioissorção do metal Cu^{2+} apresentou melhor capacidade de remoção em 8 hora de filtragem, como pode ser observado na tabela 1, onde apresentou percentual de eficiência 84,2 %.

Tabela 1 - Eficiência remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , na biomassa carvão ativado do açai no Tanque de piscicultura de Senador La Roque.

Carvão ativado Açai: Tanque de Senador La Roque:				
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio
T1	10,30%	4,75%	26,3%	80%
T2	15,90%	3,02%	15,7%	250%
T3	2,90%	9,22%	23,6%	30%
T4	-7,28%	-48,41%	38,8%	50%
T5	-9,22%	5,90%	50%	200%
T6	-15,29%	7,63%	52,6%	110%
T7	-8,37%	0,43%	-39,40%	160%
T8	2,90%	-1,58%	84,2%	100%
T9	-11,89%	7,78%	-18,40%	210%

A figura 2 apresenta o gráfico para a capacidade de remoção das espécies metálicas do epicarpo do cupuaçu *in natura* no tanque de piscicultura do município de Senador La Roque. O ensaio teve duração de 5 horas, podendo ser verificado que a bioissorção dos metais analisados aumentou gradualmente com o tempo.

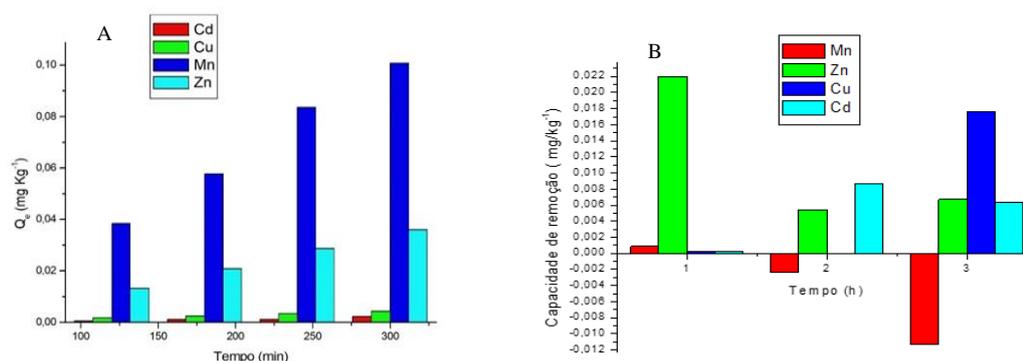


Figura 2. Capacidade de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , da (A) biomassa de epicarpo do cupuaçu *in natura*, (B) carvão ativado do epicarpo do cupuaçu no tanque de piscicultura do município Senador La Roque.

Tabela 2 - Eficiência de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} na biomassa carvão ativado do cupuaçu no Tanque de piscicultura de Senador La Roque.

Carvão ativado Cupuaçu: Tanque de Senador La Roque:				
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio
T1	18,80%	95,83%	16,67%	26,26%
T2	-33,70%	40,59%	10,25%	112,60%
T3	-139%	85,83%	30,6%	81,61%

Quanto a capacidade de remoção dos metais no tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão (Figura 3), a biomassa de açaí *in natura*, no que se refere a biossorção do Cu^{2+} e do Zn^{2+} , nota-se que a uma diminuição gradual ao decorrer das horas, no entanto o Mn^{2+} e o Cd^{2+} , os valores da remoção foram negativos, considerados relativamente baixos, advertindo uma diminuída na capacidade de biossorção desses metais na superfície da biomassa.

A figura 3 apresenta o gráfico para a capacidade de remoção das espécies metálicas em carvão ativado do epicarpo do cupuaçu no tanque de piscicultura do município de Senador La Roque. O ensaio teve duração de 3 horas, após esse período houve saturação da biomassa e não foi possível coletar amostras com volume suficiente para realizar a leitura dos metais. O material foi eficiente para remover os metais Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , como mostra na Tabela 3 da eficiência de remoção dos íons, em meio aquoso íon Zn^{2+} apresentou uma eficiência de 95,83 % na 1 hora de filtragem, a demais, a eficiência de remoção do íon Cu^{2+} aumentou gradativamente.

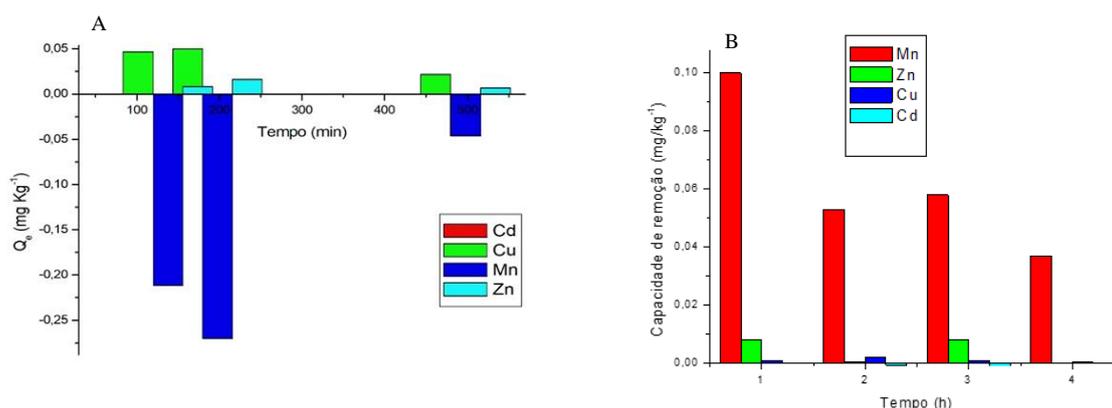


Figura 3. Capacidade de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , na (A) biomassa de açaí *in natura*, (B) carvão ativado de caroço de açaí no tanque de piscicultura do município Governador Edson Lobão.

Quanto a capacidade de remoção dos metais no tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão (Figura 3), a biomassa carvão ativado do açaí apresentou maior bioadsorção de Mn^{2+} na 1 e 3 horas do ensaio, com eficiência (Tabela 3) de 73,11 % e 68,03 %, respectivamente.

Esse comportamento também foi observado na bioadsorção do Zn^{2+} , em que na 1 e 3 horas de filtragem foram observados maiores valores de eficiência (Tabela 3) com 56,61% para a 1 hora de ensaio, e 97,05% na 3 hora de ensaio. A biomassa apresentou baixa eficiência para a remoção de íons Cu (II) como mostra a Tabela 3, em que todos os valores encontrados para a eficiência desse metal foram negativos. No que se refere a eficiência de remoção do íon Cd^{2+} , a biomassa carvão ativado do caroço do açaí teve eficiência de 175% na 3 hora de filtragem do tanque de piscicultura investigado.

Tabela 3- Eficiência de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , na biomassa carvão ativado do açaí no Tanque de piscicultura de Governador Edson Lobão.

Carvão ativado Açaí: Tanque de Governador Edson Lobão				
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio
T1	73,11%	56,61%	-50%	12,50%
T2	67,2%	3,67%	-150%	137,50%
T3	68,03%	97,05%	-50%	175%
T4	55,73%	2,94%	-50%	70%

No que se refere a adsorção das espécies metálicas investigadas no tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão, utilizando como leito filtrante o

epicarpo do cupuaçu *in natura*, observou-se que houve um aumento gradativo da capacidade de remoção de todos os metais investigados (Figura 4), indicando um comportamento de linearidade do material biossorbente, exceto na terceira ($Q_e = -5,146104 \times 10^{-4}$) e quarta ($Q_e = -3,228928 \times 10^{-4}$) hora de ensaio, em que o íon Cd^{2+} apresentou valores negativos de adsorção.

A biomassa carvão ativado do epicarpo do cupuaçu também foi eficiente em remover íons Cd^{2+} , com eficiência de remoção de 112,6 %. Quanto a biossorção dos íons Mn^{2+} após 1 hora de filtragem os valores observados de remoção foram negativos, apresentando o mesmo comportamento observado para biomassa do açaí (Figura 1).

No que se refere a adsorção das espécies metálicas investigadas no Tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão utilizando como leito filtrante o carvão ativado do epicarpo do cupuaçu, observou-se que houve um aumento gradativo da capacidade de remoção de todos os metais investigados (Figura 4), indicando um comportamento de linearidade do material biossorbente, exceto na 4 hora de ensaio em que o íon Cd^{2+} apresentou valores negativo de adsorção.

Esse comportamento foi observado também nos valores de eficiência de remoção dos metais (Tabela 4), que apresentou valores sequenciais, salvo para o íon Cd^{2+} que na 4 hora de filtragem apresentou eficiência negativa.

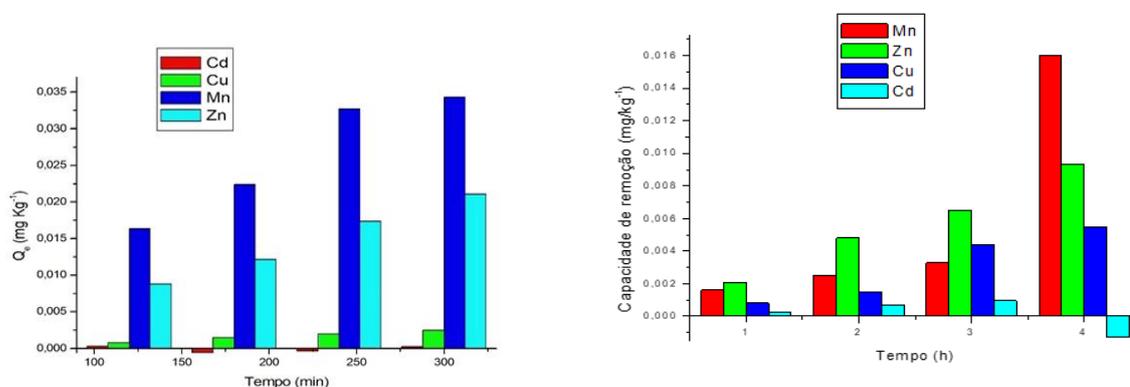


Figura 4. Capacidade de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} na (A) biomassa de epicarpo do cupuaçu *in natura*, (B) carvão ativado do epicarpo do cupuaçu no tanque de piscicultura do município Governador Edson Lobão.

Tabela 4 - Eficiência de remoção das espécies metálicas Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , na biomassa carvão ativado do cupuaçu no Tanque de piscicultura de Senador La Roque.

Carvão ativado Cupuaçu: Tanque de Governador Edson Lobão				
	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
T1	61,10%	56,70%	33,60%	51,70%
T2	65,60%	86,80%	44,70%	97,30%

T3	64,10%	87,10%	94,60%	100%
T4	114,70%	99,60%	95%	-111,70%

Quanto à eficiência de remoção para os íons metálicos na biomassa de açaí *in natura* do tanque de piscicultura de Senador La Rocque (Tabela 5) averiguou-se que o Cd^{2+} apresentou maior percentagem de remoção 95,90%, respectivamente os metais Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , obtiveram uma menor eficiência. A Tabela 5 mostra que os metais Mn^{2+} e Zn^{2+} , apresentaram maior eficiência de remoção, alcançando a 98,17% e 97,69% de eficiência, o Cu^{2+} e o Cd^{2+} apresentaram eficiência de remoção abaixo de 50 %.

Tabela 5. Eficiência de remoção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , na biomassa de açaí *in natura* e biomassa de epicarpo do cupuaçu *in natura* no tanque de piscicultura de Senador La Rocque.

Açaí <i>in natura</i>- Tanque de Senador La Rocque				
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
T2	85,52%	47,10%	19,89%	50,55%
T3	90,08%	39,86%	-30,51%	66,15%
T4	93,27%	38,41%	51,32%	-0,955%
T5	95,90%	50,72%	5,28%	54,19%
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque de Senador La Rocque				
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
T2	115,91%	37,50%	89,91%	89,79%
T3	136,36%	35,71%	90,21%	94,23%
T4	102,27%	37,50%	98,17%	97,69%
T5	163,64%	37,50%	94,50%	98,05%

Para a biomassa de açaí *in natura* do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão (Tabela 6), apenas a espécie metálica de Mn^{2+} resultou em valores negativos, indicando que essa biomassa apresenta baixa eficiência de remoção para o mesmo nas condições estudadas. Com relação a biomassa de epicarpo do cupuaçu *in natura* do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão (Tabela 6), o metal de maior eficiência de remoção foi Zn^{2+} com 96,45% na segunda hora de filtragem.

Tabela 6. Eficiência de remoção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , na biomassa de açaí *in natura* e biomassa de epicarpo do cupuaçu *in natura* no tanque de piscicultura de Governador Edson Lobão.

Açaí <i>in natura</i>- Tanque de Governador Edson Lobão				
	Cd²⁺	Cu²⁺	Mn²⁺	Zn²⁺
T2	45,71%	83,00%	-259,48%	56,80%
T3	97,14%	58,93%	-220,78%	74,47%
T4	142,86%	77,02%	-112,06%	94,41%
Cupuçu <i>in natura</i>- Tanque de Governador Edson Lobão				
	Cd²⁺	Cu²⁺	Mn²⁺	Zn²⁺
T2	-106,66%	133,33%	73,64%	96,45%
T3	113,33%	166,67%	67,27%	89,14%
T4	53,33%	166,67%	73,64%	95,57%
T5	-33,33%	166,67%	61,82%	92,68%

Com relação aos valores negativos de eficiência de remoção, pode-se deduzir que esses resultados estão relacionados à saturação da coluna, saturação dos sítios de biossorção na superfície das biomassas, problemas com o funcionamento da coluna, como a presença de outros compostos, compactação de leito irregular, temperatura ambiente variável, caminhos preferenciais, etc.

Alguns fatores impossibilitaram a obtenção da curva de ruptura do leito fixo, como o fluxo contínuo e a saturação da biomassa, desta forma não foi possível alcançar o ponto de ruptura. Segundo Almeida (2012) a curva de ruptura pode ser influenciada pela taxa de remoção, aos mecanismos do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial do adsorbato, o comprimento e o diâmetro do adsorvente. Com isso acredita-se que a massa do biossorvente utilizada possa ter causado deformação dos canais preferidos no leito em determinadas regiões e tenham saturado rapidamente gerando compactação indesejada diminuindo assim o tempo de retenção causando efeito negativo na eficiência de transferência de massa do adsorbato.

Com a finalidade de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção do efluente dos tanques de piscicultura dos municípios de Senador La Rocque e Governador Edson Lobão, os dados experimentais obtidos no estudo cinético foram aplicados a dois modelos cinéticos: Langmuir e Freundlich. A validação quantitativa requer que os coeficientes de correlação sejam comparados e pode ser verificada pelos gráficos lineares de cada equação referente ao respectivo modelo.

Na Figura 5 está representada as isotermas obtidas ao íon Cd²⁺ para biomassas *in natura* na análise dos tanques de piscicultura, no estudo da isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir, e na Tabela 7 estão descritos os parâmetros da isoterma de Langmuir para o Cd²⁺.

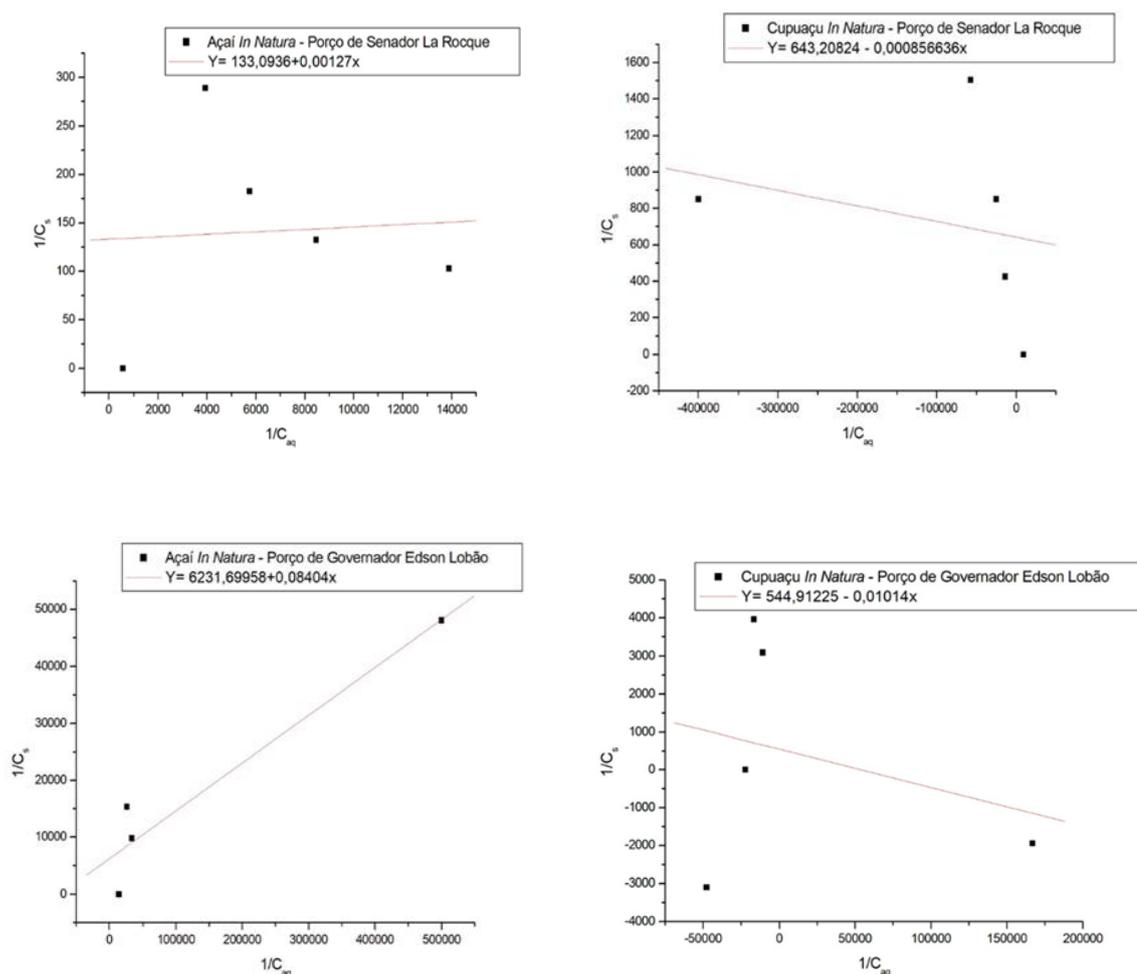


Figura 5. Isoterma de adsorção para Cd^{2+} ajustadas pelo modelo de Langmuir nas biomassas estudadas.

Tabela 7. Parâmetros da isoterma de Langmuir para o íon Cd^{2+} .

	K_L	R_L	Q_m	R^2
Açaí <i>in natura</i>- Tanque 1	787,4015748	0,419973545	0,007513509	0,003622836
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 1	-1167,3569637512	-0,9546137353	0,001554706	0,068314277
Açaí <i>in natura</i>- Tanque 2	11,89909567	0,999167757	0,00016047	0,920774585
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 2	-98,61932939	0,995581738	0,001835158	0,081361858

Açaí *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Açaí *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; Cupuaçu *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

Na Figura 6, está representado o resultado da isoterma de equilíbrio obtida pelo ajuste de Langmuir para o íon Cu^{2+} para as biomassas *in natura* na análise dos tanques de piscicultura. Na Tabela 8 estão descritos os parâmetros da isoterma de Langmuir para o Cd^{2+} .

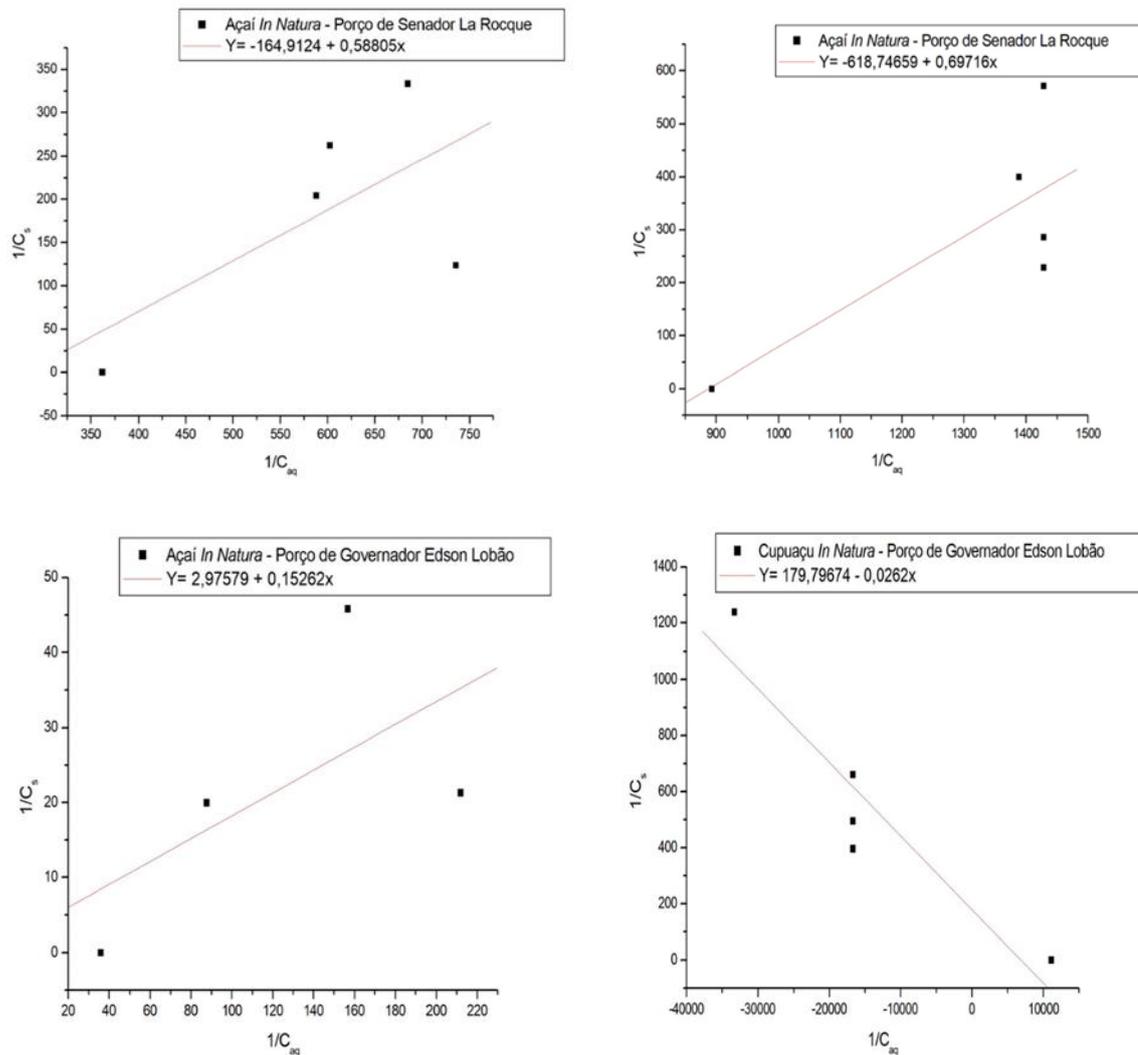


Figura 6. Isoterma de adsorção do Cu^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir nas biomassas estudadas.

Tabela 8. Parâmetros da isoterma de Langmuir para o íon Cu^{2+} .

	K_L	R_L	Q_m	R^2
Açai in natura- Tanque 1	1,700535669	0,995328447	-0,006063825	0,427598288
Cupuaçu in natura- Tanque 1	1,434390958	0,998396059	-0,001616171	0,604646208
Açai in natura- Tanque 2	6,552221203	0,982237096	0,336045218	0,394032398
Cupuaçu in natura- Tanque 2	-38,16793893	1,003446955	0,005561836	0,862799477

Açai in natura- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu in natura- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Açai in natura- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; Cupuaçu in natura- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

Na Figura 7 está representado o íon Mn^{2+} para as biomassas *in natura* na análise dos tanques de piscicultura, no estudo da isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir e na Tabela 9 os parâmetros de Langmuir para a espécie metálica Mn^{2+} .

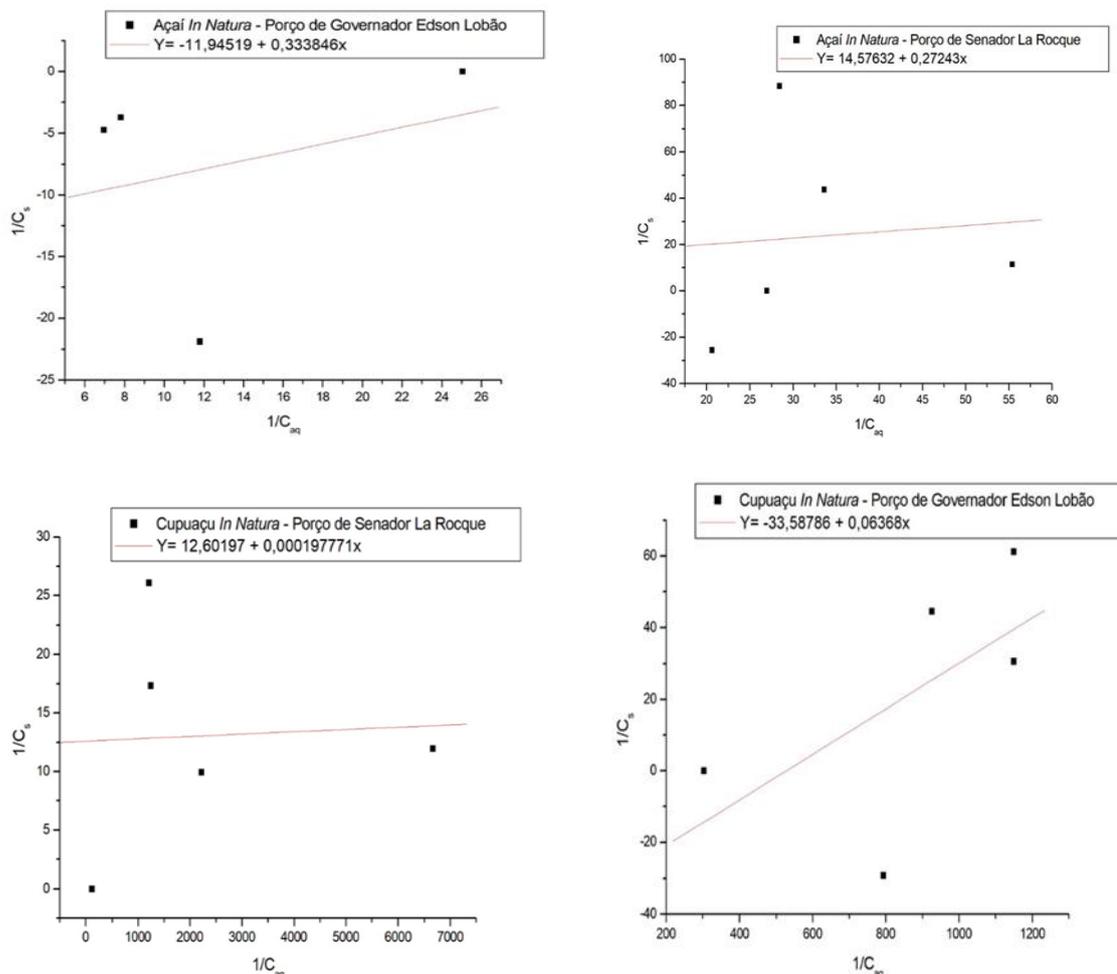


Figura 7. Isoterma de adsorção do Mn^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir nas biomassas estudadas.

Tabela 9. Parâmetros da isoterma de Langmuir para o íon Mn^{2+} .

	K_L	R_L	qm	R^2
Açaí <i>in natura</i>- Tanque 1	3,65724317	0,880526841	0,068604421	0,006877385
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 1	5,06E+03	2,36E-02	0,079352673	0,002763605
Açaí <i>in natura</i>- Tanque 2	2,954558884	0,894450317	-0,083715705	0,084291509
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 2	15,70351759	0,950731562	-0,029772662	0,377905268

Açaí *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Açaí *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; Cupuaçu *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

A Figura 8 mostra a isoterma de adsorção obtida segundo o modelo de Langmuir ao íon Zn^{2+} para as biomassas *in natura* e na Tabela 10 estão descritos os parâmetros da isoterma de Langmuir para esta espécie metálica.

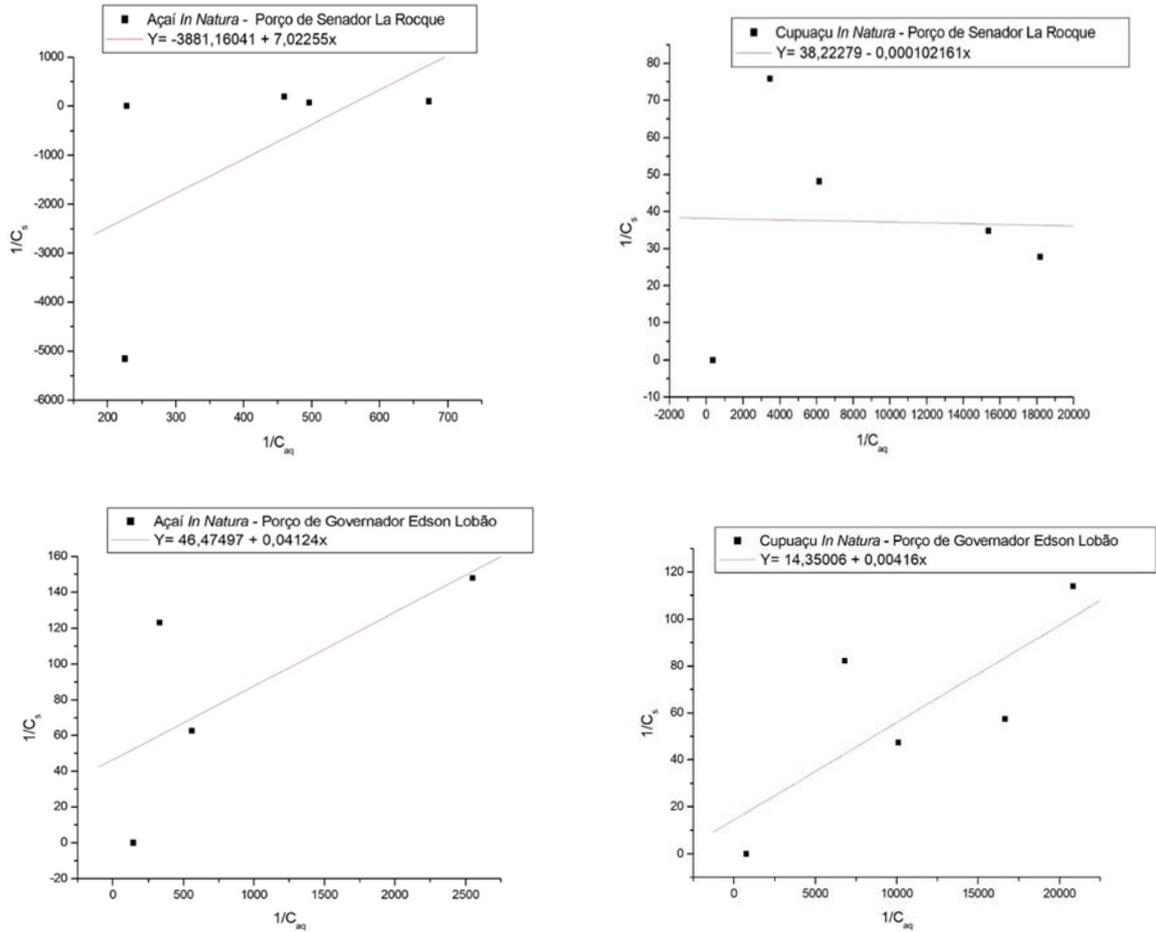


Figura 8. Isoterma de adsorção do Zn^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir nas biomassas estudadas.

Tabela 10- Parâmetros da isoterma de Langmuir para o íon Zn^{2+} .

	K_L	R_L	qm	R^2
Açai <i>in natura</i>- Tanque 1	0,142398417	0,999374408	-0,000257655	0,32615521
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 1	-9,79E+03	-0,037652233	0,026162402	0,000803156
Açai <i>in natura</i>- Tanque 2	24,24830262	0,854715026	0,021516958	0,484416
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 2	240,3846154	0,754580083	0,06968612	0,609258303

Açai in natura- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; *Cupuaçu in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; *Açai in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; *Cupuaçu in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

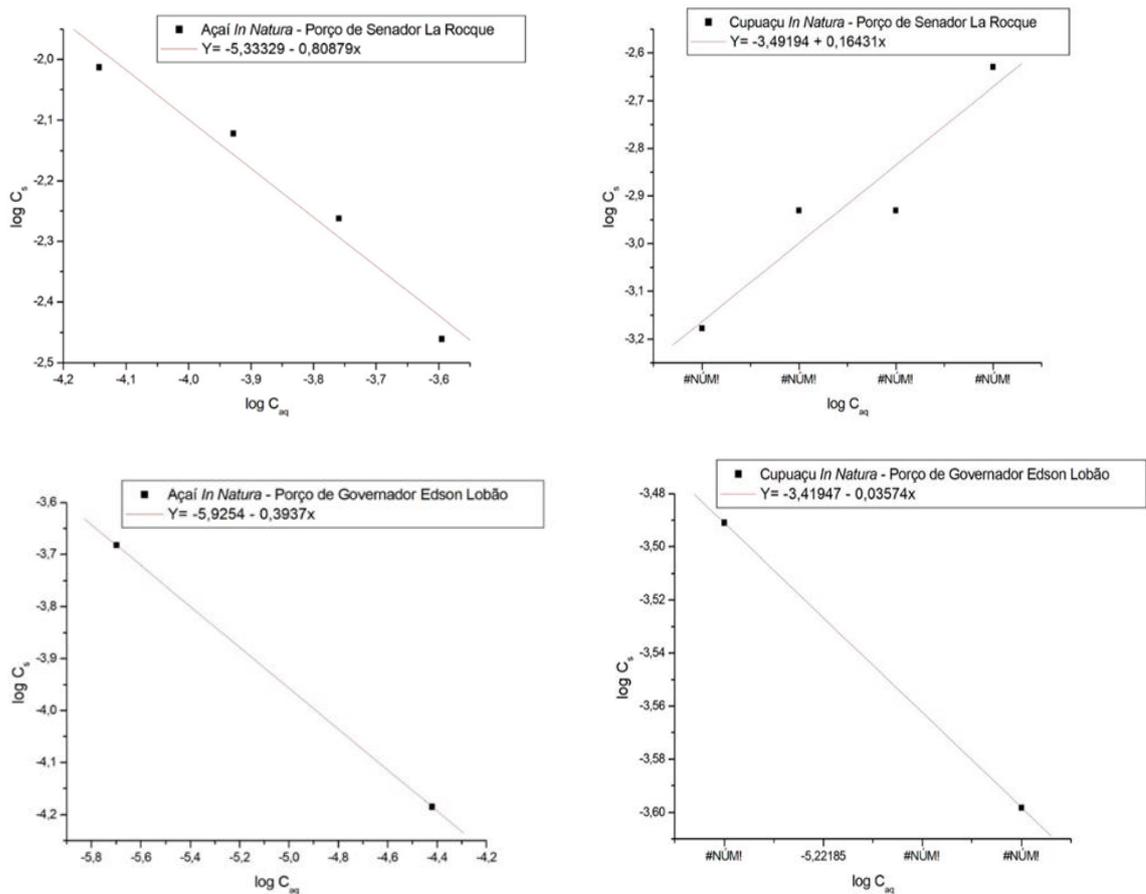


Figura 9. Isoterma de adsorção do Cd^{2+} ajustada pelo modelo de Freundlich nas biomassas estudadas.

Tabela 11- Parâmetros da isoterma de Freundlich para o íon Cd^{2+} .

	K_F	n_f	R^2
Açai in natura- Tanque 1	4,64205E-06	-0,80879	0,961909793
Cupuaçu in natura- Tanque 1	0,000322151	0,16431	0,89559725
Açai in natura- Tanque 2	1,18741E-06	-0,3937	1
Cupuaçu in natura- Tanque 2	0,000380654	-0,03574	1

Açai in natura- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu in natura- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Açai in natura- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; Cupuaçu in natura- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

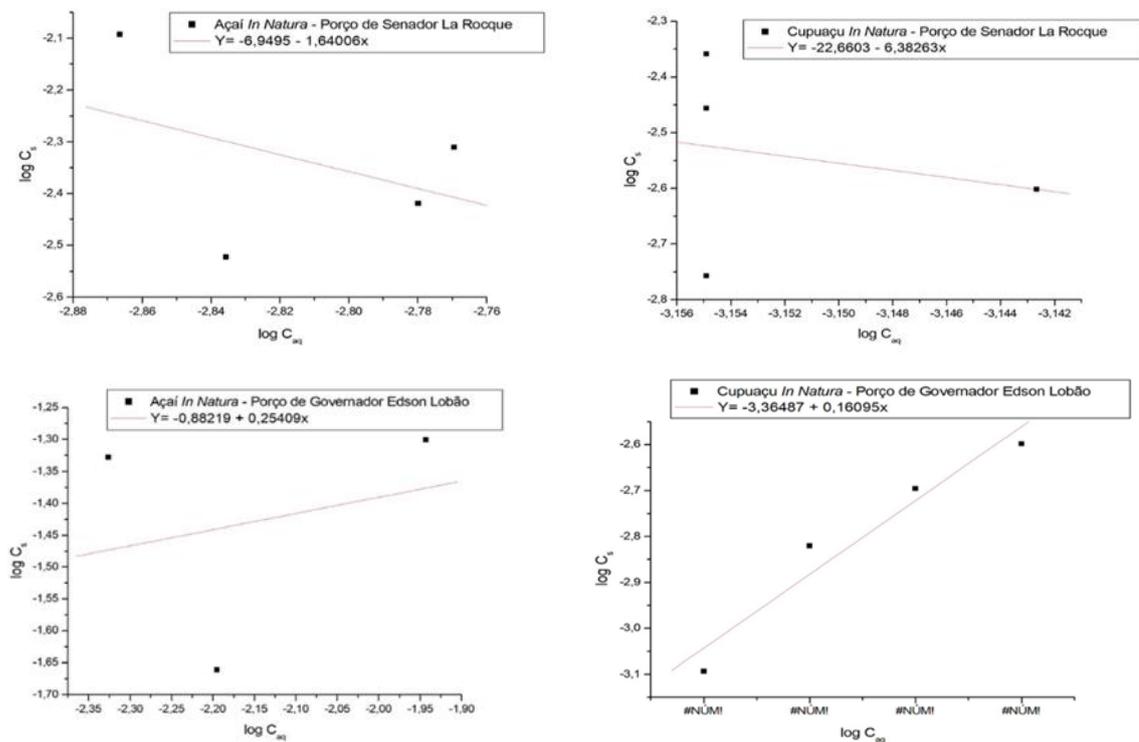


Figura 10. Isoterma de adsorção do Cu^{2+} ajustada pelo modelo de Freundlich nas biomassas estudadas.

Tabela 12- Parâmetros da isoterma de Freundlich para o íon Cu^{2+} .

	K_F	N_f	R^2
Açai <i>in natura</i>- Tanque 1	1,12331E-07	-1,64006	0,1680918
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 1	2,18625E-23	-6,38263	0,050422703
Açai <i>in natura</i>- Tanque 2	0,131162595	0,25409	0,060747461
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 2	0,000431648	0,16095	0,938612192

Açai *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Açai *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; Cupuaçu *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

Na Figura 11 mostra o estudo da isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich para o íon Mn^{2+} nas biomassas estudadas *in natura* na análise dos tanques de piscicultura. Na Tabela 13 estão representados os parâmetros de equilíbrio deste isoterma.

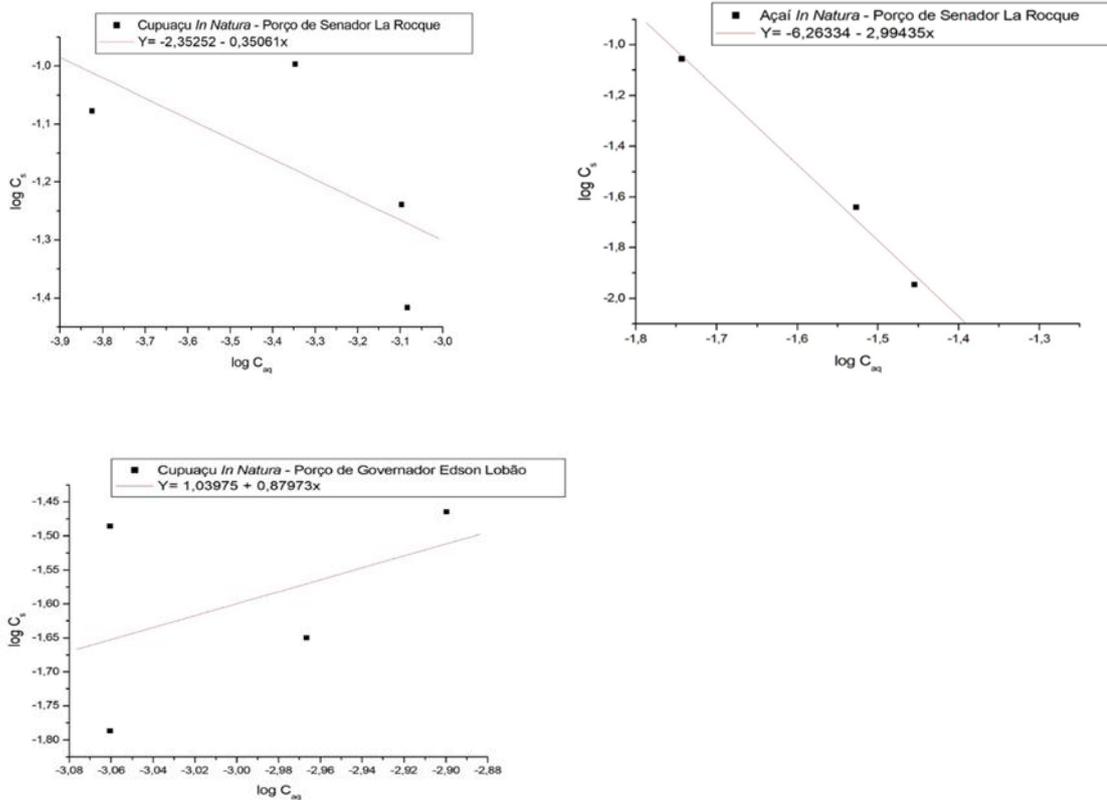


Figura 11. Isoterma de adsorção do Mn^{2+} ajustada pelo modelo de Freundlich nas biomassas estudadas.

Tabela 13. Parâmetros da isoterma de Freundlich para o íon Mn^{2+} .

	K_F	N_f	R^2
Açaí <i>in natura</i>- Tanque 1	5,45331E-07	-2,99435	0,9900449
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 1	0,004440992	-0,35061	0,426735563
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 2	10,95847194	0,87973	0,20811844

Açaí *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

Na Figura 12 está representado para o íon Zn^{2+} e para as biomassas *in natura* em análise dos tanques de piscicultura o estudo da isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich. A Tabela 14 exhibe os parâmetros de equilíbrio de Freundlich para o Zn^{2+} .

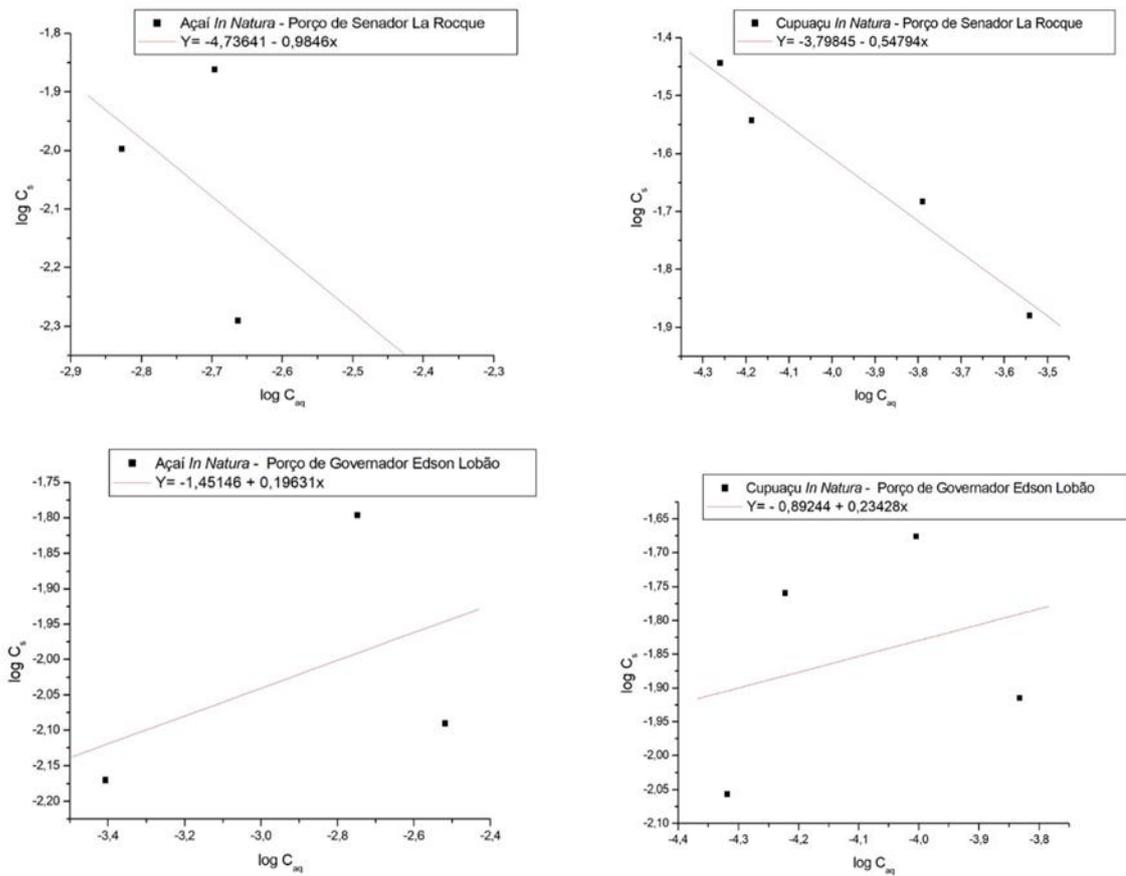


Figura 12. Isoterma de adsorção do Zn^{2+} ajustada pelo modelo de Freundlich nas biomassas estudadas.

Tabela 14- Parâmetros da isoterma de Freundlich para o íon Zn^{2+} .

	K_F	N_f	R^2
Açai <i>in natura</i>- Tanque 1	1,83481E-05	-0,9846	0,153006146
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 1	0,000159056	-0,54794	0,963636723
Açai <i>in natura</i>- Tanque 2	0,035362259	0,19631	0,211655204
Cupuaçu <i>in natura</i>- Tanque 2	0,128103206	0,23428	0,09210618

Açai *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Cupuaçu *in natura*- Tanque 1: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque; Açai *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão; Cupuaçu *in natura*- Tanque 2: Biomassa utilizada na remoção dos metais do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão.

4 DISCUSSÃO

Os resultados demonstraram que a biomassa do carvão ativado do açaí apresentou melhor capacidade de bioadsorção para o íon Mn^{2+} , Zn^{2+} do que a *in natura* e maior eficiência de remoção de Cd^{2+} nos tanques de piscicultura do município de Governador Edson Lobão (Figura 3). Isso já era esperado, pois a modificação possui o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos presentes na biomassa (RODRIGUES et al., 2006).

Existem relatos do uso do resíduo de açaí como adsorvente de íons metálicos (GONÇALVES et al., 2018; QUEIROZ et al., 2020), porém o presente estudo é um dos primeiros a relacionar o resíduo com isoterma de adsorção. Como pode ser observado, os resultados alcançados conduzem o resíduo de açaí como potencial adsorvente de químicos, foram realizados estudos pra definir o equilíbrio da adsorção e obteve-se gráficos de isoterma da adsorção, sendo feito o cálculo da capacidade máxima de adsorção dos adsorventes experimentalmente.

Nas figuras 5, 6, 7 e 8 estão representados para todos os íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} nas biomassas *in natura*, utilizada na remoção dos metais, no tanque de piscicultura dos municípios de Senador La Rocque e Governador Edson Lobão o estudo da isoterma segundo modelo de Langmuir respectivamente. As análises dos parâmetros da isoterma de Langmuir apontam que para o íon Cd^{2+} (Fig.5 e Tab. 7) este modelo de isoterma se ajustou apenas a biomassa de açaí *in natura* do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão, pois coeficiente de correlação ficou acima de 0,90. O ajuste dos dados experimentais aos modelos citados mostra que o modelo de Langmuir descreve melhor o processo de adsorção para os íons de Cd^{2+} ($R^2 = 0,92$) indicando que a adsorção ocorre em monocamadas.

Gupta et al. (2015) fornecem valores de remoção praticada por bioadsorventes encontrados na natureza em seus estados *in natura*, que empregados em determinadas condições de pH, massa de bioadsorvente e tempo de contato têm capacidade semelhante ou superior quando comparadas com os materiais quimicamente modificados (resinas de troca iônica) utilizados no trabalho de (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998), além de proporcionar dados sobre a quantidade de ciclos de dessorção aplicável a cada adsorvente por ele estudado, isto posto, demonstrando a viabilidade dessa tecnologia

A constante RL está relacionada ao fator de separação, valores de $RL > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $RL = 1$ indica uma isoterma linear e $0 < RL < 1$ indicam que o processo é favorável e quando RL for igual à zero, o processo irreversível. Para o íon Cd^{2+} o fator RL indicou que o processo é favorável para as todas as biomassas *in natura* em estudo.

Para o íon Cu^{2+} (Fig. 6, Tab.8) o fator RL da biomassa casca do cupuaçu *in natura* e açáí *in natura* do tanque de piscicultura do município de Senador La Rocque e o caroço do açáí *in natura* do tanque de Governador Edson Lobão, estiveram na faixa de $0 < \text{RL} < 1$ indicando neste caso que o processo de adsorção é favorável para os mesmos e desfavorável para a biomassa de cupuaçu *in natura* do tanque de Governador Edson Lobão que obteve o valor de $\text{RL} > 1$. Cabe ressaltar que para os valores de capacidade máxima de bioadsorção (Q_{em}) que a superfície da biomassa influenciara na Q_{em} dessa espécie metálica. O açáí *in natura* do tanque de Governador Edson Lobão apresentou maior capacidade máxima de bioadsorção ($0,336 \text{ mg kg}^{-1}$) em relação ao íon Cu^{2+} .

Na avaliação da remoção do íon Mn^{2+} (Fig.7 e Tab. 9) foi observado que as biomassas do caroço de açáí e a casca de cupuaçu *in natura* dos dois tanques de piscicultura, que os valores de RL assumem uma isoterma favorável, encontrando-se na faixa de limite para Langmuir. A biomassa açáí *in natura* do tanque de piscicultura de Senador La Rocque adquiriu a melhor capacidade máxima de adsorção e nenhuma das biomassas estudadas para íon Mn^{2+} se ajustou a isoterma em estudo, pois coeficiente de correlação ficou abaixo de 0,90.

As análises dos parâmetros da isoterma de Langmuir na (Fig. 8 e Tab. 10) apontam que para o íon Zn^{2+} este modelo de isoterma não se ajustou as biomassas. Em relação aos valores de capacidade máxima (Q_{em}) as biomassas *in natura* do tanque de piscicultura do município de Governador Edson Lobão, apresentaram valores maiores do que os das biomassas *in natura* do tanque do município de Senador La Rocque.

A análise da constante de Freundlich (K_f) relacionada com a capacidade de adsorção, que podem ser classificadas em pequena, média, grandes e elevadas estão representados nas Figuras 9, 10, 11, 12 e os parâmetros da equação de Freundlich nas tabelas 11, 12, 13 e 14. Para Porpino (2009) a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção, valores dessa constante na faixa de $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. A análise da constante de Freundlich (K_f) relacionada com a capacidade de adsorção, segundo Falone e Vieira (2004) podem ser classificadas em pequena, média, grande e elevada.

Tabela 16. Valores de K_f relacionados à adsorção.

Valor de K_f	Adsorção
0 – 24	Pequena
25 – 49	Média
50 – 149	Grande
150 -	Elevada

O modelo de Freundlich considera que a superfície do material é composta por muitos sítios ativos e que a adsorção ocorre em multicamadas, distintamente do modelo proposto por Langmuir. A constante de Freundlich (K_F) indica a intensidade da adsorção, e $1/n$ caracteriza se o processo é favorável ou desfavorável (LIMA et al., 2018).

Os valores de n encontrados para o íon Cd^{2+} (Fig 9 e Tab. 11) situam-se abaixo dessa faixa, evidenciando que a adsorção não é favorável para as biomassas *in natura* estudadas. Em relação ao coeficiente de correlação (R^2) o modelo de Freundlich descreve a adsorção do Cd^{2+} ($R^2 = 0,961$). Em relação ao K_F , todas as biomassas em análise foram consideradas de biossorção pequena.

No que se refere a espécie metálica Cu^{2+} na (Fig. 10 e Tab. 12), as biomassas *in natura* obtiveram valores de K_F indicando pequena biossorção, tanto para as biomassas do utilizadas na análise do tanque do município de Senador La Roque, quanto na do município de Governador Edson Lobão.

Os valores de n encontrados para o íon Cu^{2+} situam-se abaixo da faixa evidenciando que a adsorção não é favorável. Em relação ao coeficiente de correlação (R^2) observa-se que as biomassas não se ajustaram ao modelo de Freundlich, pois apenas a biomassa casca do cupuaçu *in natura* do tanque de Governador Edson Lobão apresentou este coeficiente acima de 0,90.

Para a espécie metálica Mn^{2+} (Fig. 11 e Tab. 13), as análises dos valores de K_F encontrados demonstram que este íon possui adsorção pequena e situam-se na faixa considerada desfavorável. Quanto ao coeficiente de correlação (R^2) observa-se que as biomassas *in natura* do tanque de Governador Edson Lobão e a de açaí *in natura* do tanque de Senador La Rocque, não se ajustaram ao modelo de Freundlich possuindo os valores abaixo de 0,90, considerado desfavorável.

Fica demonstrado na Fig. 12 e Tab. 14 que a espécie metálica Zn^{2+} possui uma biossorção pequena para todas as biomassas *in natura* em estudo, pois os valores obtidos para K_F , não estão dentro dos estabelecidos por Falone e Vieira (2004). Os valores de n encontrados para o íon Zn^{2+} situam-se abaixo da faixa, evidenciando que a adsorção não é favorável, com relação ao coeficiente de correlação (R^2) observa-se que as biomassas não se ajustaram ao modelo de Freundlich, pois apenas a biomassa de cupuaçu *in natura* utilizado no tanque de Senador La Rocque apresentou este coeficiente acima de 0,90.

Os resultados obtidos não se adequaram aos modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich. Segundo Ngah et al. (2008), nos casos em que o modelo de Langmuir não se ajusta aos dados experimentais, considera-se que a adsorção ocorreu em multicamadas.

Contudo, essa incompatibilidade pode indicar também que existe mais de um tipo de ligação iônica ou covalente envolvida na adsorção. A isoterma de Freundlich não prevê sistemas que operem sob diferentes condições. Com isso, acredita-se que alguns efeitos como temperatura, presença de outros compostos na água residuária e porosidade da biomassa podem ter gerado impactos negativos sobre o bioissorvente, impossibilitando a aplicação dos modelos cinéticos.

Em seu trabalho, DUAN et al. (2020) trata os efeitos da presença de vários íons de metais pesados coexistindo em solução nas suas respectivas aptidões de adsorção e no seu desempenho. É apresentado, então, que esses íons concorrem pelos sítios de adsorção existentes e naturalmente existe um decréscimo da eficiência de remoção de um íon metálico em soluções multielementares em comparação com as monoelementares. No caso dos cátions, as cargas eletrônicas e os seus raios iônicos hidratados, acabam causando diferença de afinidade com os sítios de adsorção do bioissorvente.

A afinidade dos metais com o bioissorvente também pode estar relacionada a eletronegatividade do metal, em que, quanto maior a eletronegatividade do íon metálico mais fortemente ele será atraído por cargas negativas na superfície do bioissorvente (RWIZA et al., 2018). Nesse cenário, é importante e pesquisar opções e tecnologias ambientais que cooperem para a exploração sustentável de biomassas (SILVA et al., 2021).

De acordo com Ribas et al. (2021), na última década, a comunidade científica brasileira tem investido em estudos de técnicas de remoção de micropoluentes emergentes. Essas pesquisas estão sendo desencadeadas pela preocupação dos impactos que esses poluentes possuem ao meio ambiente e à saúde humana. Em suma, é importante destacar que é indispensável a identificação de técnicas seguras, eficientes, menos custosas no processo de remoção dos poluentes, em sua fonte de contaminação primária, nesse caso, as estações de tratamento de efluentes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises realizadas evidenciaram que as biomassas caroço de açaí *in natura* epicarpo do cupuaçu *in natura*, possuem variáveis químicas, capacidade e eficiência de remoção favorável ao processo de bioissorção de metais nas águas dos tanques de piscicultura, utilizando a coluna de leito fixo.

O resíduo de açaí, mostrou capacidade adsortiva, trazendo então, um novo insumo que pode ser empregado como ferramenta pela indústria e qualquer outro produtor de poluentes para a purificação de efluentes residuais, já que se encaixa como um material adsortivo de baixo custo e é uma metodologia de fácil aplicabilidade, não necessitando de mão de obra especializada.

Alguns fenômenos como a saturação dos sítios de bioissorção na superfície das biomassas e saturação da coluna, bem como problemas de funcionamento da coluna, podem estar relacionados com os valores negativos encontrados na eficiência de remoção.

Os dados mostraram que a biomassa epicarpo do cupuaçu *in natura* teve melhor capacidade e eficiência de remoção no tanque do município de Senador La Rocque. Fatores como: altura do leito, fluxo volumétrico, constituição da água residuária, compactação da biomassa etc., podem ter contribuído para a obtenção de maiores valores de capacidade e eficiência de remoção. Todavia, a biomassa do caroço do açaí também teve resultados favoráveis de capacidade e eficiência de remoção.

Os processos aqui expandidos, possuem a probabilidade de serem usados para o tratamento dos poluentes testados, e até mesmo pode ser estudada a viabilidade de um tratamento integrado, empregando as metodologias acopladas a outros processos físicos ou químicos já existentes para diminuir o tempo necessário de tratamento.

6 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. M. **Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- DAI, Y. et al. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 223, p. 12-27, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.161>.
- DUAN, C. et al. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbonbased adsorbents: a review. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 37, p. 101339101352, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>
- ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção / dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, vol. 27, n. 6, p. 849 – 854, 2004.
- FICK, J., SÖDERSTRÖM, H., LINDBERG, R. H., PHAN, C., TYSKLIND, M., LARSSON, D. G. J.; Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 28, n. 12, p. 2522–2527, 2009.
- FILHO, A. C. T. P; BRANDÃO, C. C. S. **Avaliação do potencial da flotação por ar dissolvido sob pressão como pós-tratamento para efluentes de reatores anaeróbios de fluxo ascendente**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, XVII, Porto Alegre –RS, 2000.
- GONÇALVES, A. C. et al. Removal of toxic metals using endocarp of açai berry as biosorbent. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 6, p. 1547-1557, 2018.
- GUPTA, V. K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. **Environmental Engineering Research**, n. 20, p. 1 – 18, 2015.
- HAFSHEJANI, L. D. et al. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 101-111, 2016.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B., Advances in the biosorption of heavy metals, **Trends in Biotechnology** n.16, pág. 291 – 300, 1998.
- LIMA, F. M. DE; ANDRADE BORGES, T. DE; BRAGA, R. M.; ARAÚJO MELO, D. M. DE; MARTINELLI, A. E. Sulfur removal from model fuel by Zn impregnated retorted shale and with assistance of design of experiments. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.
- NASCIMETO, J.M.; OLIVEIRA J.D, Biossorção de metais potencialmente tóxicos (Cd²⁺,

Pb²⁺ e Cr³⁺) em biomassa seca de *pycnoporus sanguineus*. **Ecléticas Química**. v.39, p.151-163, 2014.

NGAH, WS W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, n. 3, p. 521-530, 2008.

PORPINO, K. K. P. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. **Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa**, 2009.

QUEIROZ, L. S. et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 2020.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

RIBAS, P. P. et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, 9(1), p. 165175, 2021.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com Ácido Cítrico. **Eng. Sanit. Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

RWIZA, M. J.; OH, S. Y.; KIM, K. W.; KIM, S. D. Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb (II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. **Chemosphere**, 2018.

SANTOS, M. R. dos. **Avaliação da eficiência dos carvões ativados produzidos a partir da casca da banana nanica (*Musa paradisiaca*) na biossorção de íons chumbo em água**. 2020. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde - Go, 2020.

SILVA, S. P. et al. A importância da biomassa na matriz energética brasileira. **Pensar Acadêmico**, 19, p. 557-583, 2021. DOI: 10.21576/pa.2021v19i2.2306.

SILVA, L. S.; PIERRE, F. C. Aplicabilidade do cupuaçu (*theobroma grandiflorum* (willd. Ex spreng.) Schum.) Em produtos e subprodutos processados. **Tekhne e Logos**, v. 12, n. 1, p. 19-33, 2021.

VEIT, M. T. et al. Biossorção de cromo (III) em coluna de leito fixo. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 4, n. 2, p. 88-104, 2008.

WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 13-20, 2012.