



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA – UNEB
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – *CAMPUS I*
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

**INFLUÊNCIA DA ORIGEM DA CASCA DE CACAU SOBRE SUA
CAPACIDADE DE REter CÁTIONS METÁLICOS**

CAMILA MACEDO DE LIRA

SALVADOR – BA
FEVEREIRO DE 2022

CAMILA MACEDO DE LIRA

**INFLUÊNCIA DA ORIGEM DA CASCA DE CACAU SOBRE SUA
CAPACIDADE DE REter CÁTIONS METÁLICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira

Coorientadora: Profa. Dra. Lourdes Cardoso de Souza Neta

SALVADOR - BA

FEVEREIRO DE 2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Sistema de Bibliotecas da UNEB

L768i

Lira, Camila Macedo de

Influência da origem da casca de cacau sobre sua capacidade de reter cátions metálicos / Camila Macedo de Lira. - Salvador, 2022.
64 fls : il.

Orientador(a): Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira.

Coorientador(a): Profª Drª Lourdes C. de Souza Neta.

Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Campus I. 2022.

1. Química analítica. 2. Íons metálicos. 3. Adsorção. 4. Físico-química.

CDD: 543

“Quem ousou conquistar e saiu para lutar, chega mais longe.”

Charlie Brown Jr.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter uma família que apoia e acredita nos meus sonhos.

Falando em família, gostaria de agradecer a todos da minha família, em especial meus pais, Evandro e Dilma, e meu tio Érico que acompanharam de perto toda essa trajetória durante o mestrado.

Agradeço também aos professores Madson e Lourdes, meu orientador e coorientadora, respectivamente, por todos os ensinamentos, pela paciência e por terem, junto comigo, colocado a mão na massa durante esse projeto. Os ensinamentos de vocês levarei comigo.

Ao professor Arnaud, pelas discussões e disponibilidade em ensinar e elucidar minhas dúvidas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, aos professores do programa, e à Universidade do Estado da Bahia.

À FAPESB pelo apoio financeiro.

Um agradecimento especial a Andreza Soares que, além de amiga, trabalhou como IC voluntária durante parte do meu projeto e ao meu amigo Daniel Freitas, que me ajudou nas análises e no tratamento de parte dos dados do trabalho.

Ao professor Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por ter viabilizado a obtenção de grande parte dos resultados apresentados e discutidos nesta dissertação.

Por fim, agradeço aos meus amigos que contribuíram para que essa jornada fosse mais leve e divertida. Obrigada por cada cafezinho e pizza nas noites em que ficávamos até tarde trabalhando no laboratório. Em especial aos meus amigos Bernardo Pita, Daniel Levi, Rebeca Lopes, e a todos do grupo de pesquisa de Produtos Naturais (Júlia, Ana, Andreza, Rodrigo).

RESUMO

No presente trabalho, foram feitos estudos no intuito de avaliar se cascas de cacau de diferentes procedências (cinco lotes), dentro do Estado da Bahia, apresentariam diferenças significativas em seus perfis adsortivos frente aos cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . A uma agitação de 150 rpm, avaliou-se a influência do tempo de agitação mecânica com variações de 1 a 60 minutos e da massa do adsorvente casca de cacau (100 e 150 mg) proveniente de um dos cinco lotes. Soluções mistas (50,00 mL), nas concentrações de 2, 4 e 10 mg L^{-1} para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente, tiveram seu pH ajustado para próximo de 6,0. A massa de casca de cacau adotada foi de 150 mg, enquanto que o melhor tempo de agitação foi de 5 minutos. As cascas de cacau dos diferentes lotes foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de absorção molecular no infravermelho, e microscopia eletrônica de varredura. Essas caracterizações indicaram similaridades qualitativas de parâmetros como porosidade e presença de grupos funcionais orgânicos com potencialidade adsortiva para cátions metálicos. Isotermas de adsorção foram feitas para os diferentes lotes, variando as concentrações dos íons metálicos de 2 a 20 mg L^{-1} . Os resultados foram quantificados utilizando a técnica de emissão ótica por plasma de argônio indutivamente acoplado. Apesar de diferenças terem sido constatadas entre os perfis adsortivos de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , observou-se que as quantidades adsorvidas dos três cátions metálicos investigados foram adequadas considerando todos os lotes de casca de cacau. Assim, infere-se que cultivos de cacau de procedências distintas, bem como períodos do ano distintos para esse cultivo, não foram determinantes para impor eficiências adsortivas destoantes frente os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Palavras chave: Casca de cacau, íons metálicos, perfis adsortivos.

ABSTRACT

In the present work, studies were carried out in order to evaluate whether cocoa pod husks from different sources (five batches), within the State of Bahia, would present significant differences in their adsorptive profiles against Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} cations. At a stirring of 150 rpm, the influence of the mechanical stirring time with variations from 1 to 60 minutes and the mass of the cocoa pod husk adsorbent (100 and 150 mg) from one of the five batches were evaluated. Mixed solutions (50.00 mL), at concentrations of 2, 4 and 10 mg L^{-1} for Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} , respectively, had their pH adjusted close to 6.0. The cocoa pod husk mass adopted was 150 mg while the best stirring time was 5 minutes. Cocoa husks from different batches were characterized by thermal analysis, infrared molecular absorption spectroscopy, and scanning electron microscopy. These characterizations indicated qualitative similarities of parameters such as porosity and presence of organic functional groups with adsorptive potential for metallic cations. Adsorption isotherms were made for the different batches varying the concentrations of metal ions from 2 to 20 mg L^{-1} . The results were quantified using the optical emission technique by inductively coupled argon plasma. Although differences were found between the adsorption profiles of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} , it was observed that the amounts of adsorbed metals were suitable considering all cocoa pod husk batches. Thus, it is inferred that cocoa crops from different sources, as well as different periods of the year for these crops, were not crucial for imposing dissimilar adsorptive efficiencies against Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions.

Key words: cocoa pod husk, metal ions, adsorptive profiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquematização do procedimento do preparo da casca de cacau.....	24
Figura 2: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 1, proveniente de Camacan–BA) na granulometria de 0,125 mm.....	28
Figura 3: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 2, proveniente de Jiquiriçá–BA) nas granulometrias de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	29
Figura 4: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 3, proveniente de Jiquiriçá–BA) nas granulometrias de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	29
Figura 5: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 4, proveniente de Ilhéus–BA) na granulometria de 0,125 mm.....	30
Figura 6: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 5, proveniente da fazenda da CEPLAC, em Itabuna-BA) nas granulometrias de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	30
Figura 7: Curvas de TG dos diferentes lotes de casca de cacau na granulometria de 0,125 mm (CPHCAM – lote 1 da cidade de Camacan – BA, CPHRV1 – lote 2 da cidade de Jiquiriçá – BA, CPHRV2 – lote 3 da cidade de Jiquiriçá, CPHRV3 – lote 3 da cidade de Ilhéus – BA e CPHITA – lote 5 da cidade de Itabuna – BA)	31
Figura 8: Curvas de TG dos diferentes lotes na granulometria de 5,0 mm (SCPHRV1 – lote 2 da cidade de Jiquiriçá – BA, SCPHRV2 – lote 3 da cidade de Jiquiriçá, SCPHRV3 – lote 3 da cidade de Ilhéus – BA e SCPHITA – lote 5 da cidade de Itabuna – BA)	33
Figura 9: Espectro de absorção molecular no infravermelho dos diferentes lotes de casca de cacau na granulometria de 0,125 mm (CPHCAM – lote 1 oriundo de Camacan – BA, CPHRV1 – lote 2 oriundo de Jiquiriçá – BA, CPHRV2 – lote 3 oriundo de Jiquiriçá – BA, CPHRV3 – lote 4 (oriundo de Ilhéus – BA, CPHITA – lote 5 oriundo de Itabuna – BA)	34
Figura 10: Espectro de absorção molecular no infravermelho dos diferentes lotes de casca de cacau na granulometria de 5,0 mm (SCPHRV1 – lote 2 oriundo de Jiquiriçá – BA, SCPHRV2 – lote 3 oriundo de Jiquiriçá – BA, SCPHRV3 – lote 4 (oriundo de Ilhéus – BA, SCPHITA – lote 5 oriundo de Itabuna – BA)	35

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura do lote 1 proveniente de Camacan–BA, peneirado em malha de 0,125 mm.....	36
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura do lote 2 proveniente de Jiquiriçá–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	38
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura do lote 3 proveniente de Jiquiriçá–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	38
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura do lote 4 proveniente de Ilhéus–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	39
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura do lote 5 proveniente da fazenda da CEPLAC em Itabuna–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).....	39
Figura 16: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 1 oriundo da cidade de Camacan – BA (granulometria de 0,125 mm)	44
Figura 17: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 2 oriundo da cidade de Jiquiriçá – BA (granulometria de 5,0 mm)	48
Figura 18: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 3 oriundo da cidade de Jiquiriçá – BA (granulometria de 5,0 mm)	49
Figura 19: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 4 oriundo da cidade de Ilhéus – BA (granulometria de 5,0 mm)	49
Figura 20: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 5 oriundo da cidade de Itabuna – BA (granulometria de 0,125 mm)	51
Figura 21: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 5 oriundo da cidade de Itabuna – BA (granulometria de 5,0 mm)	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos equipamentos utilizados durante a realização deste trabalho.....	22
Tabela 2: Avaliação do tempo de agitação mecânica sobre as porcentagens de adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (N=3)	41
Tabela 3: Avaliação da massa de casca de cacau sobre as porcentagens de adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (N=3)	42
Tabela 4: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 1, proveniente de Camacan-BA (N=3), na granulometria de 0,125 mm.....	43
Tabela 5: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 2 proveniente de uma fazenda do município de Jiquiriçá-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.....	46
Tabela 6: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 3 proveniente de uma fazenda do município de Jiquiriçá-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.....	47
Tabela 7: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 4 proveniente de uma fazenda do município de Ilhéus-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.....	48
Tabela 8: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 5 proveniente de uma fazenda da CEPLAC, no município de Itabuna-BA (N=3), na granulometria de 0,125 mm.....	50
Tabela 9: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 5 proveniente de uma fazenda da CEPLAC, no município de Itabuna-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COD: Carbono Orgânico Dissolvido

Qe: quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente

Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio

CPHCAM: lote 1 de casca de cacau oriundo da cidade de Camacan – BA

CPHRV1: lote 2 de casca de cacau oriundo da cidade de Jiquiriçá – BA

CPHRV2: lote 3 de casca de cacau oriundo da cidade de Jiquiriçá – BA

CPHRV3: lote 4 de casca de cacau oriundo da cidade de Ilhéus – BA

CPHITA: lote 5 de casca de cacau oriundo da cidade de Itabuna – BA

CEPLAC: Comissão Executiva do Plantio da Lavoura Cacaueira

ATR: *Total Attenuated Reflection*

F AAS: *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

ICP OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

TG: termogravimetria

DTG: 1ª derivada da curva termogravimétrica

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

pH: potencial hidrogeniônico

PCZ: ponto de carga zero

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. GERAL.....	13
2.2. ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
3.1. DISTRIBUIÇÃO E QUALIDADE DOS RECURSOS HÍDRICOS.....	13
3.2. COBRE, NÍQUEL E ZINCO: OCORRÊNCIA, USOS E TOXICIDADE.....	15
3.3. TRATAMENTO DE DESCARTES AQUOSOS POR ADSORÇÃO.....	18
3.3.1 O FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....	18
3.4. CASCA DE CACAU.....	20
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
4.1. EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	21
4.2. PROCEDIMENTOS.....	23
4.2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DAS CASCAS DE CACAU DE DIFERENTES LOCAIS E DATAS DE CULTIVO.....	23
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CASCAS DE CACAU POR ANÁLISE TÉRMICA, ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	24
4.2.3. TESTES ADSORTIVOS.....	25
4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	26
4.2.5. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	28
5.2. TESTES ADSORTIVOS.....	40
5.3. OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	42
6. CONCLUSÕES.....	54
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	55
8. REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais têm sofrido uma expansão acentuada, no intuito de atender às demandas de consumo de uma população mundial em constante crescimento desde a segunda metade do século XX. Em muitos processos industriais, há a geração de descartes, geralmente aquosos, contaminados com elementos metálicos tóxicos (JEWARATNAM e KHALIDI, 2019). Esses metais são de preocupação ambiental, pois eles não são biodegradáveis e, conseqüentemente, podem ser bioacumulados e biomagnificados (MANAHAM, 2013).

Dentre os possíveis poluentes metálicos, encontram-se cobre, níquel e zinco. Apesar de serem considerados micronutrientes essenciais, em doses elevadas, podem causar sérios prejuízos ao meio ambiente e ao ser humano, desde simples sintomas como tonturas e estomatite até outros efeitos mais graves à saúde do indivíduo, incluindo cegueira, infecção dermatológica e surgimento de tumores malignos (FREITAS, 2019).

A assimilação desses metais por seres humanos ocorre, no geral, pela ingestão de água contaminada, como em mananciais para abastecimento público poluídos por descartes aquosos industriais não tratados. Os elementos Cu, Ni e Zn são amplamente utilizados na fabricação de baterias, nas indústrias metalúrgica e de galvanoplastia, entre outros (BARCELOS, 2008).

De acordo com a resolução N. 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), as concentrações limites de cobre dissolvido, níquel total e zinco total em efluentes são de 1, 2 e 5 mg L⁻¹, respectivamente (BRASIL, 2011). Assim, pensando na preservação de ambientes aquáticos, alguns processos como precipitação, troca iônica, flotação, adsorção, entre outros, foram desenvolvidos com o objetivo de remover cátions metálicos de meios aquosos antes de seu descarte em corpos hídricos como lagos, lagoas e rios (SHRESTA et al., 2021).

Dentre os processos mencionados, a adsorção recebe um destaque por apresentar características atrativas como facilidade de operação, tempos operacionais e custos reduzidos, simplicidade nos sistemas de tratamento e eficiências de remoção elevadas. Essa diminuição do custo pode ser ainda mais

acentuada se o adsorvente utilizado no processo for de origem natural e regional (ELGARAHY et al., 2021).

Diante do contexto regional da Bahia, a casca de cacau (*Theobroma cacao*) torna-se uma possibilidade viável de adsorvente a ser utilizado, visto que o Brasil é o 6º maior produtor do fruto no mundo e a Bahia é a maior produtora nacional (IBGE, 2017). Do cacau (*Theobroma cacao*), as amêndoas são o principal interesse dos cultivadores, já que esta é a matéria-prima para a produção do chocolate. Ainda, outros subprodutos também de interesse comercial podem ser obtidos do cacau, incluindo a manteiga, o mel e a própria polpa.

Como a maioria dos vegetais, o cacau é composto por 40% (m/m) de celulose, sendo esta a sua maior reserva de carbono. Além da celulose, o fruto possui de 15% a 35% (m/m) de hemicelulose, chamada também de polioses (VRIESMANN et al., 2012). A casca do cacau corresponde por cerca de 65-76% do total do volume do fruto e é descartada nos solos de maneira inadequada, em grande escala, gerando um acúmulo de resíduo e, conseqüentemente, uma preocupação ambiental. Neste contexto, estima-se que, para cada tonelada de amêndoa de cacau seca, são geradas cerca de dez toneladas de casca de cacau, sendo esta uma quantidade preocupante para o meio ambiente (CAMPOS-VEGA, NIETO-FIGUEROA, OOMAH, 2018).

Frente ao exposto e visando encontrar uma aplicação ambiental para os resíduos de casca de cacau, foram feitos estudos de caracterização e utilização dessa biomassa vegetal, oriundas de diferentes localidades do Estado da Bahia, como adsorvente para a remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} a partir de meios aquosos. A investigação de cascas de cacau de diferentes procedências do território baiano visou preencher uma lacuna, na literatura, sobre a influência da heterogeneidade inerente dos adsorventes naturais frente às suas capacidades adsortivas.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Comparar os perfis adsorptivos e as capacidades de adsorção de cascas de cacau (*Theobroma cacao*), oriundas de diferentes localidades do Estado da Bahia, frente a cátions metálicos presentes em meios aquosos.

2.2. ESPECÍFICOS

- Determinar as melhores condições experimentais relacionadas ao tempo de agitação mecânica e à massa de casca de cacau no sentido de promover a remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} a partir de meios aquosos contendo os três íons concomitantemente.
- Construir isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} a partir de meios aquosos contendo os três íons concomitantemente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. DISTRIBUIÇÃO E QUALIDADE DOS RECURSOS HÍDRICOS

A busca por recursos hídricos, de qualidade e fácil acesso, torna-se cada vez mais proeminente, considerando as situações alarmantes de mudança climática e crescimento populacional acelerado (MOMBLANCH et al., 2014, VAN DER LAAN et al., 2021). Apesar de o nosso planeta possuir uma expressiva quantidade de água, cerca de 1386 milhões de km^3 (PETERS; ANDERSON, 2016), a grande maioria desse recurso natural (cerca de 97 %) encontra-se nos oceanos e mares, o que não a torna disponível para o consumo sem que, antes, haja o dispendioso processo de dessalinização. Portanto, o total de água doce na Terra corresponde por 3 % do volume total de água. Desses 3 %, aproximadamente 73 % encontram-se nos lençóis subterrâneos, evidenciando que apenas 27 % dos 3 % da água doce do planeta (ou, aproximadamente 0,8 %) estão em mananciais de superfícies mais facilmente disponíveis para a captação e consumo humanos (BAIRD; CANN, 2012).

De uma forma contraditória, é justamente a diminuta fração de água doce superficial, contida nos rios, lagos e lagoas, que é mais utilizada como receptora de descartes de origem agropecuária, doméstica/comercial e industrial. No Brasil, os setores agropecuários e industriais são os maiores consumidores da água doce superficial com 62 % e 20 % do consumo, respectivamente (CARMO et al., 2013).

Diante da escassez percentual de água doce superficial, bem como de sua distribuição geográfica desigual, fazem-se necessárias medidas rígidas de controle e preservação dos recursos hídricos. Dos possíveis poluentes aquosos, as espécies metálicas recebem uma atenção especial. A presença de espécies metálicas em corpos hídricos acontece de maneira natural e sua concentração varia de acordo com a localização geográfica de determinado lago, lagoa, depósito subterrâneo, bem como do percurso dos rios (SCHNEIDER et al., 2016). Entretanto, as concentrações das espécies metálicas podem ser aumentadas por ações antrópicas, como despejo de descartes aquosos industriais brutos, já que as espécies metálicas estão comumente presentes em diversos setores de atividades industriais, como nos processos de galvanização, produção de pilhas e baterias, metalurgia, entre outros (BARCELOS, 2008). Além do setor industrial, os metais são encontrados nas formulações dos defensivos agrícolas, amplamente utilizados na agricultura brasileira, além dos descartes de laboratórios de ensino/pesquisa (HERNANDEZ-VARGAS et al., 2018; RASHEED et al., 2018).

A presença de elementos metálicos em efluentes aquosos é preocupante, pois, diferentemente dos poluentes orgânicos, os metais não podem ser degradados, acumulando-se, conseqüentemente, nos sedimentos e bioacumulando-se nos vegetais e animais de determinada região (RAINBOW, 2007). Além disso, os metais têm a capacidade de serem biomagnificados, ou seja, transferidos para níveis tróficos maiores da cadeia alimentar, podendo atingir os seres humanos (SPIEGEL, 2002).

No Brasil, as condições e padrões de lançamento de efluentes são especificados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2011) através de sua resolução nº 430/2011. Apesar de existir uma legislação, que regulamente a concentração dessas espécies em meios aquosos, ainda há uma deficiência na fiscalização desses descartes, o que pode ocasionar sérios danos ambientais, além de danos sociais e econômicos, já que, com a poluição desses ecossistemas, a disponibilidade de água doce adequada para o consumo humano diminui ainda mais.

3.2. COBRE, NÍQUEL E ZINCO: OCORRÊNCIA, USOS E TOXICIDADE

Muitos elementos metálicos são considerados essenciais à vida, desde que mantidos em pequenas doses nos organismos (SPIRO; STIGLIANI, 2009). Os elementos essenciais podem ser classificados de acordo com sua concentração nos organismos, sendo os macronutrientes, como sódio, potássio, cálcio e magnésio, requeridos em concentrações na ordem de mg por quilograma de massa corporal, enquanto que os micronutrientes, como cobre, níquel e zinco, por exemplo, são encontrados em concentrações na ordem de μg por quilograma de massa corporal (FREITAS, 2019).

Quando nos referimos à toxicidade dos metais, o termo “metal pesado” é comumente utilizado. Segundo Duarte e Pasqual (2000), essa expressão está relacionada a elementos que possuem densidade igual ou superior a 5 g cm^{-3} . Embora o termo metal pesado seja exaustivamente empregado para denotar toxicidade aos humanos e diversas outras formas de vida, muitos elementos classificados como metais pesados são essenciais à saúde, mesmo que em doses baixas, como no caso dos metais cobre, níquel e zinco (MCLAUGHLIN; PARKER; CLARKE, 1999). Por outro lado, existem elementos classificados com metais pesados, que, de fato, não possuem qualquer tipo de essencialidade e, mesmo em doses baixas, podem causar sérios problemas aos seres vivos, como é o caso do mercúrio, cádmio e chumbo.

Outra limitação causada pela expressão metal pesado é que existem elementos químicos com densidades superiores a 5 g cm^{-3} , mas não são metais, a exemplo do arsênio e selênio. Apesar desse equívoco de classificação periódica, trabalhos ainda são encontrados na literatura nos quais elementos como selênio e arsênio são classificados como metais pesados. Adicionalmente, o termo metal pesado negligencia os riscos ambientais/toxicológicos dos chamados elementos leves e, portanto, com densidade inferior a 5 g cm^{-3} , mas, que podem exibir risco toxicológico acentuado, a exemplo do alumínio. Portanto, frente às inadequações advindas do uso do termo metal pesado, esta dissertação evitou o seu uso, adotando os termos elementos essenciais (macro- e micronutrientes), bem como elementos tóxicos.

Apesar do cobre, níquel e zinco serem considerados como micronutrientes essenciais, doses elevadas desses metais, no organismo humano, podem causar

sérios riscos à saúde humana. O cobre é classificado como elemento de transição, sendo encontrado mais abundantemente no planeta no seu estado de oxidação +2. Segundo Andrade, Cunha e Gandra (2001), as maiores reservas de cobre encontram-se no Chile (24,6 %) e Estados Unidos (13,9 %). Esse metal é bastante utilizado para a fabricação de fios e cabos, bem como na fabricação de ligas metálicas (NORDBERG et al., 2007).

No nosso organismo, o papel bioquímico principal do cobre é a sua atuação catalítica através de muitas metaloenzimas, que funcionam como oxidases para obter a redução do oxigênio molecular (TRUMBO et al., 2001). Apesar de ser fundamental para os seres humanos, o excesso de cobre pode causar desde problemas como náuseas, vômitos, cefaleia e tonturas até problemas mais graves como anemia, devido à sua interferência no transporte e/ou metabolismo do ferro (BARCELOS, 2008). Além disso, o excesso desse metal pode levar a uma intoxicação crônica, tendo, como principal órgão afetado, o fígado, podendo desencadear necrose hepática, coma, colapso vascular e, conseqüentemente, a morte do indivíduo (SEMEDO, 2014).

Outro distúrbio muito grave também associado à elevação das concentrações de cobre no organismo humano é a doença de Wilson, primeiramente reportada em 1912. Esta é uma doença autossômica recessiva muito rara, que causa sérios prejuízos ao metabolismo do cobre no fígado. Em consequência, os portadores da doença de Wilson passam a acumular cobre em diferentes partes do corpo, podendo desenvolver quadros de estresse oxidativo, mau funcionamento mitocondrial, bem como eventuais disfunções hepáticas, renais, neurológicas, entre outras (WIJAYASIRI et al., 2021). Portanto, para os portadores da doença de Wilson, um aporte de cobre via água contaminada, por exemplo, torna-se ainda mais problemático e com chances maiores de letalidade.

Outro micronutriente é o zinco. Este metal é encontrado em minerais nas formas de sulfetos e carbonatos. Até 2021, as maiores reservas de zinco encontram-se na Austrália, China, Estados Unidos, Cazaquistão e Canadá (NEVES, 2012). Sua principal utilização é na galvanização de produtos de ferro, funcionando com uma barreira protetora contra a corrosão. Entretanto, seu uso também está associado à fabricação de baterias, fertilizantes, tintas e fármacos (como suplementos alimentares, por exemplo).

Apesar de ser um elemento essencial ao ser humano, existe a possibilidade de intoxicação aguda por excesso de zinco, caracterizada por distúrbios gastrointestinais e no sistema nervoso central. Por sua vez, a intoxicação crônica pode levar à deficiência de cobre induzida (PLUM; RINK; HAASE, 2010). A absorção excessiva de zinco pode, também, causar sintomas como náusea, vômitos e diarreias constantes (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Outro elemento metálico, objeto de estudo desta dissertação, é o níquel, cuja ocorrência é comumente verificada nas rochas magmáticas, tanto na forma metálica, ou complexado com o ferro (YUSUF et. al., 2011). Em termos de aplicações, o níquel é largamente usado na fabricação do aço inoxidável, ligas e baterias.

Apesar de o níquel estar presente naturalmente em alguns alimentos, como amendoins, nozes, lentilhas e peixes, seu excesso pode apresentar certo grau de toxicidade aos seres humanos. A absorção pode ocorrer através dos pulmões, trato gastrointestinal e pele, sendo a primeira a principal forma em relação à toxicidade induzida. (GONZALEZ, 2016). Sua intoxicação pode causar desde sintomas como reações alérgicas até problemas mais graves como doenças respiratórias e câncer (RUDEL et al., 2013).

A toxicidade dos metais está diretamente relacionada ao conceito de especiação, que depende de variáveis como a concentração do próprio metal, pH do meio, concentração de ligantes, inclusive do carbono orgânico dissolvido (COD) (ZHANG; DAVISON, 2000). Em meios aquosos, a distribuição desses metais sofre alterações devido a fenômenos de dissolução, precipitação e sorção, por exemplo, dificultando a padronização de um perfil de distribuição dessas espécies (GIOKAS; PALEOLOGOS; KARAYANNIS, 2005). A extensão da assimilação dos elementos metálicos pela biota relaciona-se com a presença, ou não, de outros cátions que podem competir pelos mesmos sítios de ligação do metal. Ainda, a presença de ligantes orgânicos capazes de formar complexos assume uma importância crucial sobre a solubilidade dos elementos metálicos, tanto em ecossistemas aquáticos quanto em solos. Adicionalmente, deve-se considerar a presença de outras espécies metálicas no meio natural, que se apresentam na forma de coloides. Partículas coloidais em suspensão em ecossistemas aquáticos podem adsorver cátions metálicos dissolvidos e, conseqüentemente, diminuir sua biodisponibilidade e/ou toxicidade (SIMPSON et al., 2014).

Diante da vasta gama de possíveis aplicações, cobre, níquel e zinco são espécies que possuem alta probabilidade de serem encontrados em concentrações excessivas em diferentes meios aquosos, incluindo descartes industriais e resíduos de laboratórios de Química destinados a atividades de ensino e/ou pesquisa. Em consequência, o aporte desses descartes aquosos, sem tratamento prévio, nos ecossistemas aquáticos, pode ocasionar poluição aquática nos recursos hídricos. Desta forma, a proposta de empregar casca de cacau em sistemas de tratamento de meios aquosos contendo os cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} justifica-se.

3.3. TRATAMENTO DE DESCARTES AQUOSOS POR ADSORÇÃO

Dentre as diferentes possibilidades de remoção de cátions metálicos (precipitação química, eletrodeposição, entre outros) a partir de meios aquosos, os processos adsorptivos têm se mostrado atrativos. Além da alta capacidade adsorptiva apresentada por numerosos materiais adsorptivos, destacam-se a facilidade operacional e o baixo custo, desde que sejam utilizados adsorptivos naturais amplamente disponíveis na região onde o tratamento de descartes esteja sendo realizado. Esses adsorptivos de origem natural, quando comparados com os adsorptivos sintéticos como o carvão ativado, por exemplo, não deixam a desejar quanto às suas capacidades adsorptivas (ADEBISI; CHOWDHURY; ALABA, 2017).

3.3.1 O FENÔMENO DE ADSORÇÃO

De acordo com Nascimento e colaboradores (2014), o processo de adsorção é caracterizado basicamente por uma transferência de massa, no qual um sólido (adsorptivo) concentra, em sua superfície, determinadas espécies (adsorvatos) existentes em um fluido (líquido ou gasoso), promovendo a separação dessas espécies, em diferentes graus de seletividade, dos outros componentes desse fluido. Com a finalidade de obter uma melhor condição experimental, que favoreça o processo de adsorção, algumas variáveis devem ser analisadas, incluindo: temperatura, pH, tempo de agitação mecânica entre as soluções contendo os

adsorvatos e as partículas dos adsorventes, bem como massa e tamanho das partículas do adsorvente (LI et al., 2009).

A depender do tipo de interação que haja entre adsorvato e adsorvente, a adsorção pode ser caracterizada como química (quimissorção) ou física (fisissorção). Na primeira modalidade, a adsorção ocorre mediante interações relativamente fracas, como as forças de Van der Waals e/ou eletrostáticas. As adsorções de natureza física apresentam reversibilidades satisfatórias. Por sua vez, as adsorções químicas fundamentam-se na formação de ligações químicas com caráter covalente acentuado, resultando em reversibilidade limitada (RUTHVEN, 1984).

A natureza da adsorção dos cátions metálicos (física ou química), a capacidade máxima adsortiva de um determinado adsorvente frente a um adsorvato, bem como outras informações termodinâmicas sobre os processos adsortivos, podem ser obtidas mediante a aplicação de modelos matemáticos. Tais modelos fundamentam-se na construção de isotermas (temperatura constante), que são obtidas agitando-se uma massa fixa de adsorvente com volumes fixos de soluções dos adsorvatos em concentrações crescentes (SAMADI; HASANZADEH; RASAD, 2015). Nessas condições experimentais, a quantidade (mg ou mol) de adsorvato retida por grama de adsorvente é plotada contra a concentração do adsorvato em equilíbrio nos sobrenadantes (mg L^{-1} ou mol L^{-1}) (BRITO, 2017). Embora existam vários modelos matemáticos (sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados) destinados ao tratamento matemático dos dados das isotermas de adsorção, tais modelos são comumente aplicáveis a sistemas adsortivos, nos quais as espécies químicas a serem adsorvidas encontram-se em soluções individuais. Contudo, em uma proposta de tratamento de descartes aquosos reais, tal requisito é demasiadamente hipotético, dificultando, assim, a obtenção de resultados com alguma utilidade prática de interpretação dos perfis adsortivos. Este foi o caso da presente dissertação a qual objetivou (ver item 2.2) remover, concomitantemente, três espécies catiônicas a partir de meios aquosos. Portanto, nesta dissertação, os dados adsortivos obtidos não foram matematicamente linearizados e tratados por modelos matemáticos.

Diante de todas as vantagens expostas sobre a utilização de adsorventes de origem vegetal, o presente trabalho optou por utilizar a casca do cacau como possível adsorvente para a remoção dos cátions cobre, níquel e zinco a partir de meios

aquosos. Neste contexto, além dos parâmetros experimentais já considerados em termos dos processos adsorptivos, esta dissertação considerou, também, a origem da casca de cacau, visto que esta variável é pouco avaliada, quando estudos sobre adsorção, usando biomassa vegetal, são realizados. A escolha da casca de cacau é justificada pela atividade cacaeira intensa no sul da Bahia, fazendo com que a referida biomassa apresente aquisição fácil e com custos baixos neste estado.

3.4. CASCA DE CACAU

Estudos afirmam que o cacau era um fruto cultivado pelos nativos americanos, principalmente os Astecas e Incas muito antes da chegada dos europeus à América. Suas amêndoas eram valiosas e utilizadas como moedas de troca. Na Bahia, a introdução do cacau foi dada pelo litoral sul do Estado, na cidade de Canavieiras, em 1746. Entretanto, foi o município de Ilhéus que se firmou como ponto focal da região cacaeira (ROCHA, 2008).

A produção mundial de cacau foi estimada em aproximadamente 4,7 milhões de toneladas para a safra de 2019/2020 (ICCO, 2020). Costa do Marfim e Gana lideram a produção mundial, sendo responsáveis por mais de 60 % da produção de cacau. De acordo com Shahbandeh (2021), levando em consideração as safras de 2019/2020, o Brasil ocupa a 7ª posição no ranking de maiores produtores mundiais de cacau, sendo o segundo maior produtor nas Américas, ficando atrás, apenas, do Equador. Dados do IBGE (2021) estimam que a safra de amêndoas de cacau brasileira no ano de 2021 será de cerca de 278,8 mil toneladas. No cenário nacional, Bahia e Pará lideram a produção de cacau, com produções estimadas de amêndoas desse fruto em 144,7 mil toneladas e 115,0 mil toneladas, respectivamente, podendo corresponder por 93,2 % da produção nacional de 2021. (IBGE, 2021).

As sementes são a parte do fruto de cacau mais cobiçada em termos comerciais, visto que é, a partir delas, que se produz o chocolate. Por outro lado, durante a produção do chocolate, a casca de cacau, que corresponde por aproximadamente 65 % do volume do fruto, é descartada. Alguns agricultores utilizam essa casca na própria área de cultivo para que, depois do processo de decomposição, ela sirva de adubo para os pés de cacau que ali crescem, enquanto que alguns outros utilizam esse

resíduo como ração animal (SYAMSIRO et al., 2012; MARTÍNEZ-ÁNGEL; VILLAMIZAR-GALLARDO; ORTÍZ-RODRÍGUEZ, 2015). Entretanto, a quantidade de casca que é produzida é muito expressiva. Estima-se que são geradas mais de 10 milhões de toneladas de casca de cacau por ano (TSAI; HUANG, 2018). Diante do montante anual de geração de casca de cacau, torna-se evidente que, mesmo considerando as alternativas de aproveitamento agropecuário dessa biomassa, ainda há um vasto campo de possibilidades de aplicação, justificando a proposta de uso como bioadsorvente para a remediação de descartes aquosos contendo cátions metálicos.

A vagem do cacau é descrita como um material laminado natural dividido em três partes distintas: epicarpo, mesocarpo e endocarpo. O epicarpo é a parte mais externa e apresenta-se como uma cobertura amarela e maciça, quando o fruto se encontra maduro. O mesocarpo possui uma estrutura rígida capaz de proteger a semente do cacau de fortes impactos. Por fim, o endocarpo é um tecido branco, maciço, que protege os grãos de cacau em uma câmara interna lubrificada. Altas proporções de cinzas, hemicelulose e elementos como fósforo, potássio e cálcio são encontradas no epicarpo. No mesocarpo, há uma maior concentração de fibras e celulose, enquanto que, no endocarpo, encontram-se, majoritariamente, proteínas, gordura bruta e pectina (CAMPOS-VEGA, NIETO-FIGUEROA, OOMAH, 2018). A maior reserva de carbono da casca de cacau é a celulose (aproximadamente 40 %, m/m), sendo composta por unidades de D-glicose conectadas através de ligações glicosídicas, enquanto que a hemicelulose, ou também chamada de polioses, corresponde de 15 a 35 % (m/m) da casca de cacau. Diferentemente da celulose, a hemicelulose é susceptível à hidrólise ácida, pois possui um menor grau de polimerização (FREITAS, 2018).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos equipamentos utilizados durante a realização deste trabalho.

Equipamento	Marca (Modelo)	Origem
Analisador termogravimétrico	TA INSTRUMENTS (TGA 2950)	EUA
Balança analítica	Shimadzu (AY220)	Japão
Estufa	SOLAB (SL 102/408)	Brasil
Mesa agitadora	Quimis (Q225M)	Brasil
Moinho de facas industrial	Marconi (MA 680)	Brasil
Espectrômetro de absorção atômica com chama	GBC (SensAA)	Malásia
Purificador de água	Gehraka (Master P&D)	Brasil
Triturador de ração	TRAPP (Trf-80 Junior)	Brasil
Medidor de pH	MS Tecnopon Instrumentalização (mPA210)	Brasil
Espectrofotômetro de absorção molecular no infravermelho com transformada de Fourier	Agilent (Cary 630)	EUA
Microscópio Eletrônico de Varredura	FEI (Quanta 250 FEG)	EUA
Espectrômetro de emissão ótica com plasma de argônio indutivamente acoplado	Thermo Fisher Scientific	EUA

As soluções mistas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} tiverem seus valores de pH ajustados com soluções de HNO_3 e NaOH , aproximadamente 0,1 e 1 mol L^{-1} , respectivamente, preparadas a partir de reagentes de grau analítico da marca Merck (Alemanha) e Vetec (Brasil), respectivamente. O preparo das soluções mistas, contendo os íons cobre, níquel e zinco, foi feito a partir de soluções estoques 1000 mg L^{-1} da marca SPC Science (EUA). Para o preparo de todas as soluções, utilizou-se água ultrapura ($0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$).

4.2. PROCEDIMENTOS

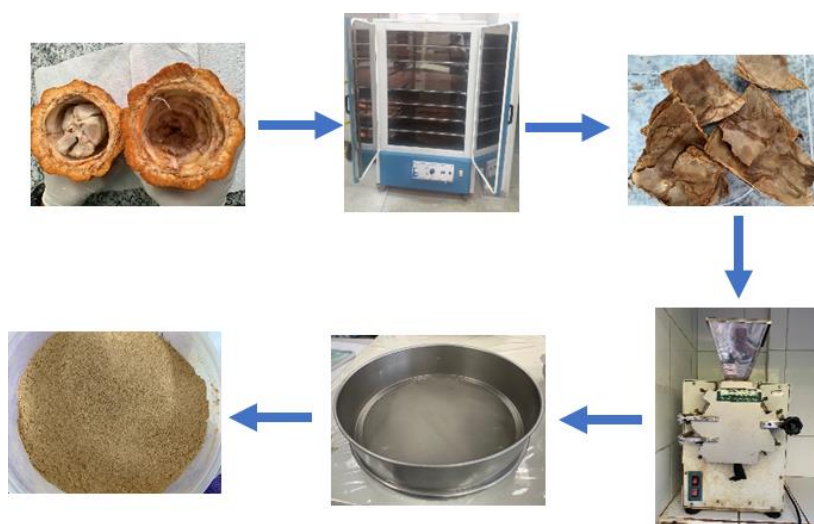
4.2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DAS CASCAS DE CACAU DE DIFERENTES LOCAIS E DATAS DE CULTIVO

Cascas de frutos de cacau (*Theobroma Cacao*) foram adquiridas de frutos de cacau (aproximadamente 4 a 5 kg) adquiridos em cinco lotes distintos, sendo o primeiro deles oriundo de um mercado local da cidade de Camacan-BA. Este lote inicial foi utilizado para otimizar os parâmetros das condições experimentais para os testes de adsorção. Outros três lotes foram compostos por cascas oriundas de frutos comprados de um fornecedor do Mercado do Rio Vermelho, na cidade do Salvador. Esses três lotes dividiram-se em: Lote 2 – Jequiçá-BA, Lote 3 – Jequiçá-BA e Lote 4 – Ilhéus-BA. Por sua vez, o quinto lote foi proveniente da Fazenda Experimental da CEPLAC (Comissão Executiva do Plantio da Lavoura Cacaueira), localizada no km 22 da Rodovia Itabuna-Ilhéus (BR-415), no município de Itabuna-BA. As coordenadas geográficas da referida fazenda são: $14^\circ 45' 44.34''$ S $39^\circ 13' 59.79''$ O. As cascas dos frutos correspondentes aos lotes 2, 3, 4 e 5 destinaram-se aos estudos comparativos das capacidades adsorptivas de cascas de cacau de procedências distintas.

Para obter as cascas de cacau dos quatro primeiros lotes, os frutos de cacau foram lavados com água e detergente com o objetivo de retirar impurezas superficiais. Em seguida, os frutos foram abertos com o auxílio de uma faca de aço inoxidável e a polpa e as sementes foram separadas da casca. As cascas de cacau foram cortadas em tamanhos menores, com o auxílio de uma tesoura de jardinagem também de aço inoxidável, e colocadas em estufa a 60°C por 72 horas, seguindo o procedimento

descrito por PAULO (2004), com o objetivo de remover excessos de açúcares, gorduras e impurezas que possam interferir no processo de adsorção. Após a secagem, as cascas foram trituradas em um triturador de facas industrial e em triturador de ração e tamisadas em malha de 0,125 mm e 5 mm. Por fim, as cascas de cacau foram armazenadas em recipientes de polietileno previamente descontaminados em banho de HNO_3 10 % (v/v) por 24 horas e lavados em seguida com água ultrapura. O procedimento descrito está ilustrado na Figura 1. A casca de cacau do lote 5, oriunda da fazenda da CEPLAC, não precisou passar pelos procedimentos de lavagem, separação da casca e da polpa e secagem, pois as mesmas foram entregues nas condições adequadas para o processo de trituração.

Figura 1: Esquemática do procedimento do preparo da casca de cacau.



4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CASCAS DE CACAU POR ANÁLISE TÉRMICA, ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a análise térmica, massas entre 5 e 10 mg de casca de cacau, secas, trituradas e tamisadas a 0,125 mm e 5 mm foram submetidas a aquecimento em cadinhos de alumina, na faixa de 25 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

Nas análises por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier, massas muito próximas das diferentes amostras de casca de cacau (secas, trituradas e tamisadas a 0,125 mm e 5 mm) foram analisadas no modo ATR (do Inglês, *Total Attenuated Reflection*) e submetidas à varredura na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por elétrons secundários (detector Everhart–Thornley) e por elétrons retroespalhados (CBS) em uma tensão de aceleração (HV) de 10 kV.

4.2.3. TESTES ADSORTIVOS

Soluções mistas contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} a 2, 4 e 10 mg L^{-1} , respectivamente, foram preparadas no sentido de simular meios aquosos com o dobro das concentrações limites estabelecidos pela Resolução 430/2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Os valores de pH dessas soluções mistas foram ajustados dentro da faixa 5,0 – 6,0, de acordo com estudos preliminares realizados por Freitas (2019) sobre as condições mais adequadas de pH para a adsorção dos três cátions metálicos em casca de cacau. Em seguida, 50,00 mL de solução mista foram agitados (150 rpm) com 100 e 150 mg de casca de cacau (oriundas do lote 1), previamente secas, trituradas e peneiradas em malha de 0,125 mm durante 5 minutos.

Após a agitação, as soluções foram deixadas em repouso por 20 minutos para que cerca de 15 a 20 mL do sobrenadante pudessem ser coletados. Esses sobrenadantes eram filtrados em papel de filtro qualitativo, posteriormente acidificados até $\text{pH} < 2$ com algumas gotas de HNO_3 14 mol L^{-1} e armazenados em tubos tipo Falcon previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10 % (v/v) por 24 horas seguidos de lavagem com água ultrapura. As soluções eram refrigeradas a 4° C até suas análises por espectroscopia de absorção atômica com chama (do Inglês, F AAS).

Em uma etapa experimental subsequente, a massa do adsorvente foi fixada em 150 mg, enquanto o tempo de agitação mecânica variou de 1 a 60 minutos. Os procedimentos de coleta do sobrenadante, filtração, acidificação e armazenagem

foram os mesmos do procedimento anterior. Todos os testes adsorptivos foram realizados em triplicatas, sendo empregado um branco analítico para cada condição experimental.

A porcentagem de adsorção dos cátions metálicos foi calculada, utilizando a Equação 1, sendo C_f a concentração dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , no sobrenadante, após o processo de adsorção e, C_i , a concentração desses analitos nas soluções iniciais, antes do processo de adsorção.

$$\text{Adsorção (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Definidas as condições experimentais para 5 min de tempo de agitação e massa de adsorvente em 150 mg, prosseguiu-se com os experimentos para as construções das isotermas dos diferentes lotes de casca de cacau. Estas isotermas, com as diferentes cascas de cacau, foram construídas com o objetivo de elucidar se diferentes procedências (ou diferentes tempos de cultivo) possuem diferentes potenciais adsorptivos dos íons metálicos estudados.

4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com os tempos de agitação mecânica e massa do adsorvente já definidos, os procedimentos foram realizados no sentido de obter as isotermas de adsorção mediante uso de casca de cacau dos diferentes lotes. Para tanto, 50,00 mL de solução mista, variando a concentração dos cátions metálicos de 2 a 20 mg L⁻¹, foram agitados (150 rpm) com 150 mg da casca de cacau (oriundas dos lotes 1, 2, 3, 4 e 5) previamente seca, triturada e tamisada (0,125 mm e 5 mm) por 5 minutos. Para a obtenção das diferentes isotermas de adsorção, as seguintes granulometrias foram usadas: lote 1 (0,125 mm), lotes 2, 3 e 4 (5,0 mm) e lote 5 (0,125 mm e 5,0 mm).

Após a agitação, as soluções foram deixadas em repouso por 20 minutos e cerca de 30 a 35 mL do sobrenadante foram recolhidos, filtrados em papel de filtro qualitativo e posteriormente acidificados até pH < 2 com algumas gotas de HNO₃ 14 mol L⁻¹. As amostras foram armazenadas em tubos tipo Falcon, previamente descontaminados em banho de HNO₃ a 10 % (v/v) por 24 horas e lavados com água ultrapura. Posteriormente, essas amostras foram refrigeradas a 4 °C até análise por

Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado (do Inglês, ICP OES). Cada ponto das isotermas foi analisado em triplicata e, para cada isoterma, brancos analíticos, utilizando a mesma massa de casca de cacau definida previamente e 50,00 mL de água ultrapura, foram preparados.

4.2.5. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS

As concentrações dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama ou por espectrometria de emissão óptica por plasma de argônio indutivamente acoplado. Para tal, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de cobre, níquel e zinco nos comprimentos de onda de 324,7 nm, 232,0 nm e 213,9 nm, respectivamente, e uma lâmpada de deutério para a correção da radiação de fundo. As análises foram feitas com chama ar-acetileno na vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$ de ar comprimido e $2,0 \text{ L min}^{-1}$ de acetileno. Curvas de calibração foram construídas a partir da diluição de soluções individuais de 1000 mg L^{-1} nas faixas de concentração de 0,5 a 5 mg L^{-1} para Cu e Ni e 0,4 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Zn.

As análises por espectrometria de emissão óptica por plasma de argônio indutivamente acoplado foram feitas de acordo com as condições experimentais descritas abaixo.

A potência do gerador de radiofrequência foi de 1150 W. A vazão do gás argônio principal, do gás argônio auxiliar e do gás argônio nebulizador foram de 10,0, 0,5 e $0,7 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente. O gás argônio (White Martins – Praxair, Brasil) utilizado possuía grau de pureza de 99,966%. As curvas de concentração para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram construídas variando as concentrações dos cátions metálicos de 0,01 a 20 mg L^{-1} . As linhas de emissão utilizadas para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram de 224,700 nm, 231,604 nm e 206,200 nm, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

A partir das análises térmicas, obtiveram-se respostas sobre a estabilidade das cascas de cacau dos diferentes lotes, em uma faixa ampla de temperatura. Segundo IONASHIRO (2005), os resultados das análises térmicas permitem inferir sobre a complexidade estrutural dos materiais analisados.

As Figuras de 2 a 5 mostram os gráficos de TG (termogravimetria) e DTG (1ª derivada da curva termogravimétrica) para todos os lotes de casca de cacau nas granulometrias de 0,125 e 5,0 mm. Os resultados gráficos para as análises térmicas da casca de cacau do lote 4 (CPHRV3), oriundo da cidade de Ilhéus–BA, na granulometria de 5,0 mm, não pôde ser analisada, visto que o gráfico referente à sua derivada não possuía sentido matemático quando plotada. Um fator que pode justificar essa divergência talvez possa ser a massa utilizada na análise térmica. Nas demais análises, foram utilizadas massas variando de 5 a 6 mg de casca de cacau. Especificamente nesse lote, a massa utilizada foi de aproximadamente 12 mg, ou seja, quase o dobro das utilizadas para os demais lotes.

Figura 2: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 1, proveniente de Camacan–BA) na granulometria de 0,125 mm.

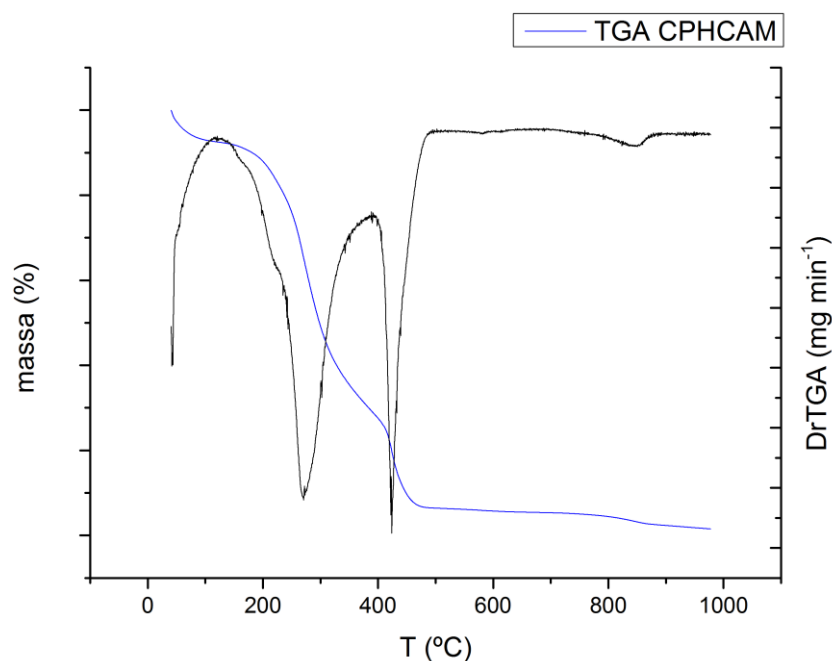


Figura 3: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 2, proveniente de Jiquiriçá–BA) nas granulometrias de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).

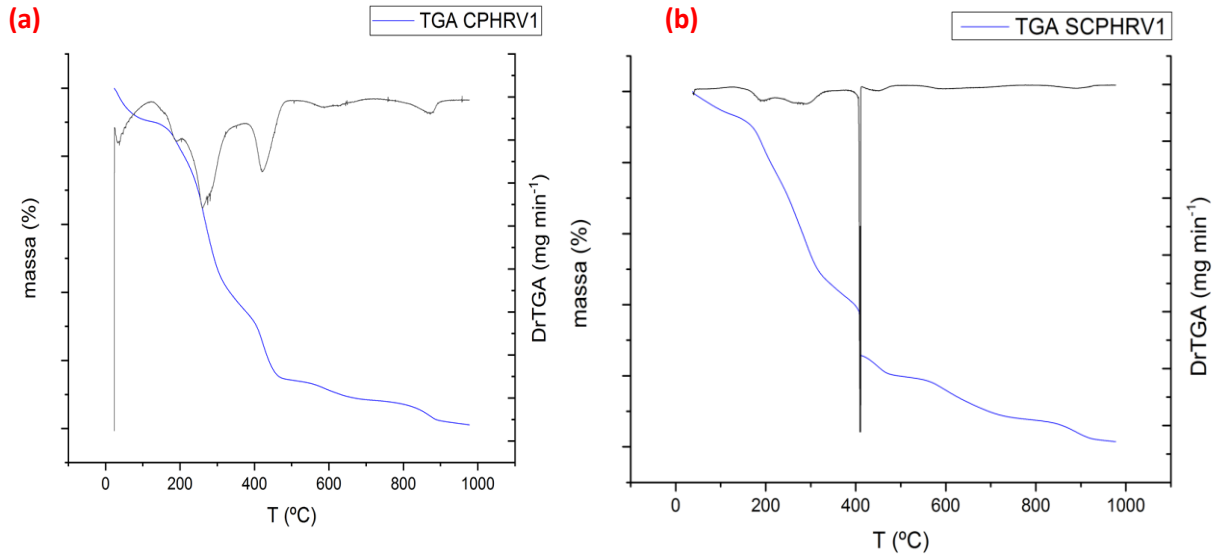


Figura 4: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 3, proveniente de Jiquiriçá–BA) nas granulometrias de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).

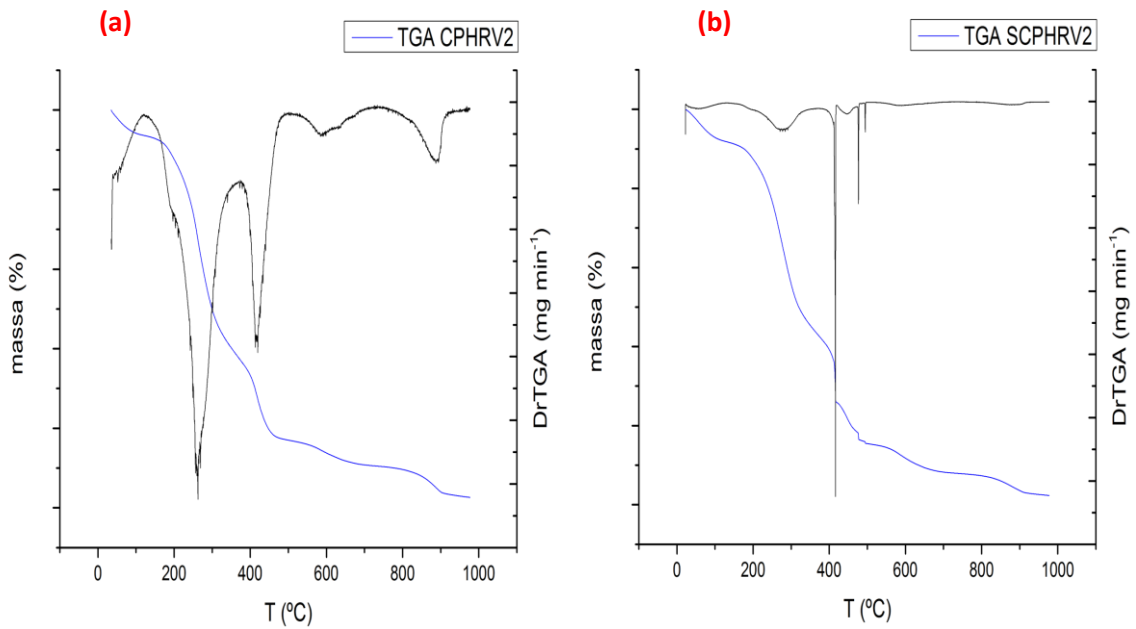


Figura 5: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 4, proveniente de Ilhéus-BA) na granulometria de 0,125 mm.

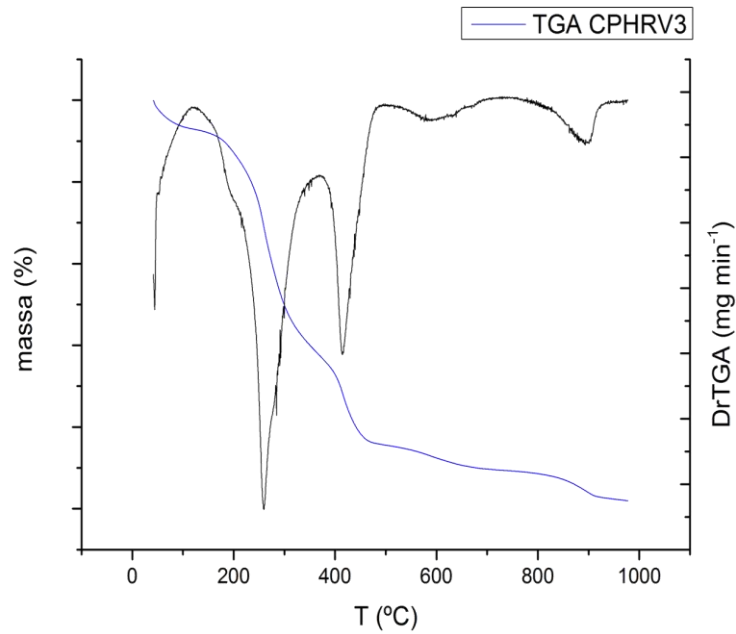
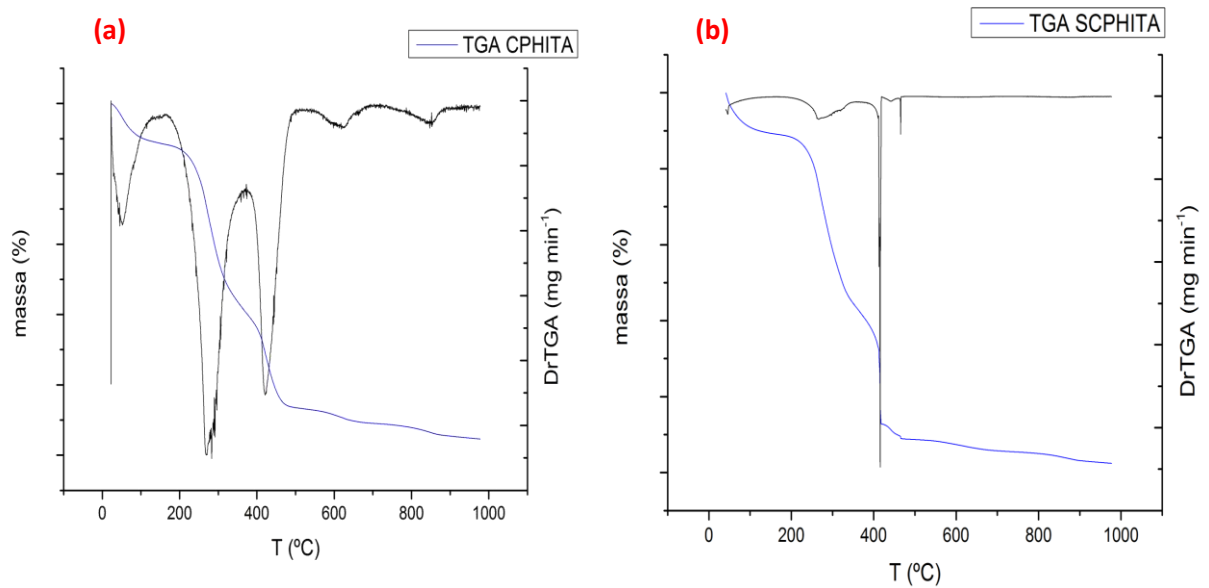


Figura 6: Curvas TG/DTG da casca de cacau (lote 5, proveniente da fazenda da CEPLAC, em Itabuna-BA) nas granulometrias de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).

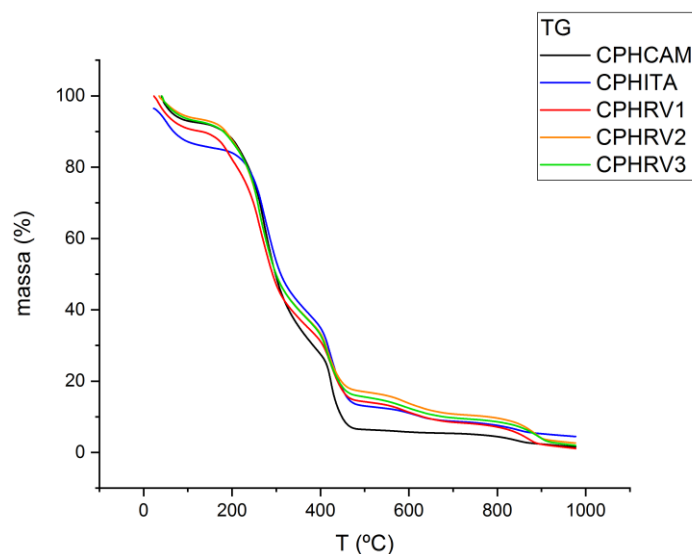


As figuras 7 e 8 representam os resultados de TG para os diferentes lotes com granulometrias de 0,125 mm e 5,0 mm. O lote 1 (CPHCAM), oriundo da cidade de

Camacan–BA, não foi caracterizado para a granulometria de 5,0 mm. Tal lote foi adquirido e testado inicialmente para definição dos melhores parâmetros adsorptivos, como tempo de agitação mecânica e massa do adsorvente. Como a segunda etapa deste projeto consistia em adicionar a casca de cacau enriquecida ao solo para o cultivo de hortaliça, a granulometria de 0,125 mm não era, portanto, adequada para tal procedimento. Dessa forma, adotou-se uma nova granulometria (5,0 mm) e, com isso, os demais lotes foram caracterizados nas duas granulometrias estudadas.

O comportamento das curvas de TG para os diferentes lotes representados na Figura 7 são similares, divergindo, sutilmente, na porcentagem de perda de massa. No geral, observaram-se cinco regiões de perda de massa para todos os lotes. Ficou bem evidenciado que há uma maior estabilidade térmica para a amostra de casca de cacau do lote 5 (CPHITA), apresentando o início de sua perda de massa com a decomposição da hemicelulose em torno de 220 °C (OUDIANI et al., 2011; LIU et al., 2018). Para os outros 4 lotes de casca de cacau, essa ocorrência iniciou-se próximo a 200 °C.

Figura 7: Curvas de TG dos diferentes lotes de casca de cacau na granulometria de 0,125 mm (CPHCAM – lote 1 da cidade de Camacan – BA, CPHRV1 – lote 2 da cidade de Jiquiriçá – BA, CPHRV2 – lote 3 da cidade de Jiquiriçá, CPHRV3 – lote 3 da cidade de Ilhéus – BA e CPHITA – lote 5 da cidade de Itabuna – BA).



A primeira região de perda de massa (aproximadamente 7,6 %) ocorreu na faixa de 25 a 130 °C para o lote 1 (CPHCAM) e foi atribuída, principalmente, à liberação de água fracamente adsorvida à superfície da casca de cacau. Essa perda de massa devida à vaporização da água também foi observada para os demais lotes: lote 2 – CPHRV1 com perda de massa de 9,4 %, lote 3 – CPHRV2 com perda de massa de 6,6 %, lote 4 – CPHRV3 com perda de massa de 7,0 % e lote 5 – CPHITA com perda de massa de 12,1 %. Os percentuais apresentam-se relativamente próximos entre os lotes 1, 3 e 4, enquanto que, para o lote 5, o percentual de perda de massa foi mais elevado. Isto se deveu, provavelmente, à secagem das cascas de cacau, visto que, neste lote, as cascas de cacau foram secas à luz do sol na fazenda da CEPLAC em Itabuna–BA, ao passo que os demais lotes foram secos em estufa a 60 °C por 72 h. A possível presença de água na superfície do material, mesmo após a sua secagem em estufa, pode ser explicada por dois fatores: (i) a temperatura adotada (60 °C) não foi suficiente para remover toda água da superfície da casca de cacau e/ou (ii) como as análises de TG foram feitas muito tempo depois da sua secagem, é possível que esse material possa ter reabsorvido, durante a sua manipulação, umidade presente na atmosfera.

A segunda região de perda de massa aconteceu entre, aproximadamente, 200 °C e 400 °C com valores aproximados de 64,1 % de perda de massa para o lote 1 (CPHCAM), 46,6 % para o lote 5 (CPHITA), 52,9 % para o lote 2 (CPHRV1), 58,2 % e 56,4 % para os lotes 3 e 4 (CPHRV2 e CPHRV3), respectivamente. Essa segunda região de perda de massa é atribuída à degradação da hemicelulose (reportada na literatura como ocorrendo na faixa de 150 °C a 350 °C) presente na casca de cacau, seguida da degradação da celulose, que ocorre na faixa de 275 °C a 380 °C (OUDIANI et al., 2011; LIU et al., 2018).

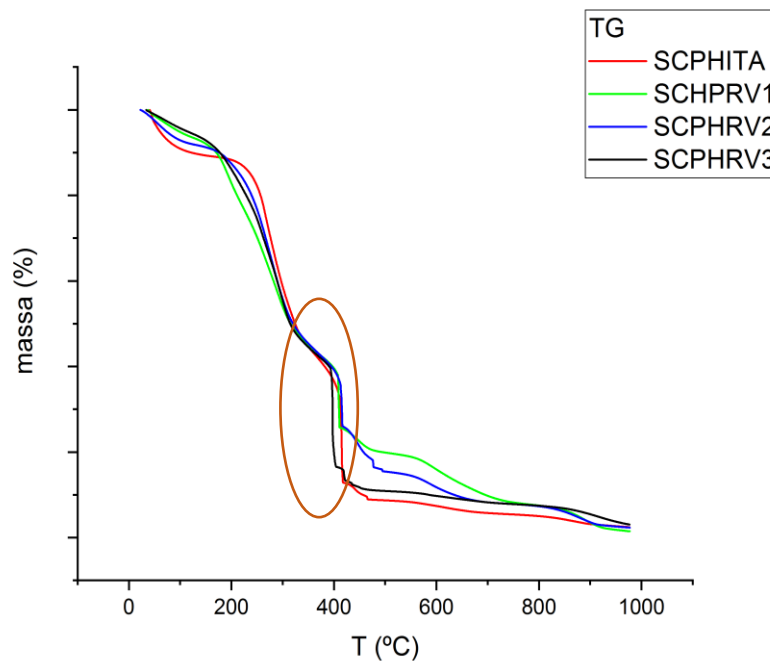
A terceira região de perda de massa é observada na faixa aproximada de temperatura de 430 °C a 505 °C com perdas de aproximadamente 7,3 % para o lote 1 (CPHCAM), 5,6 % para o lote 5 (CPHITA), 6,7 % para lote 2 (CPHRV1) e 6,1 % e 6,6 % para os lotes 3 e 4 (CPHRV2 e CPHRV3), respectivamente. Estas perdas de massa podem ser atribuídas à degradação da lignina. Segundo estudos de Adjin-Teteeh e colaboradores (2018), a lignina se degrada na faixa de 300 °C a 500 °C.

Na faixa de 840 °C a 900 °C, temos perdas aproximadas de massa de 0,6 % para o lote 1 (CPHCAM), 2,9 % para o lote 2 (CPHRV1), 4,0 % para o lote 2 (CPHRV2),

3,4 % para o lote 3 (CPHRV3) e 1,4 % para o lote 5 (CPHITA). Essas perdas de massa podem estar associadas à formação do produto final da decomposição, ou seja, à formação de sais e óxidos a partir dos componentes inorgânicos presentes na composição das cascas de cacau.

Na Figura 8, encontram-se as curvas TG dos cinco lotes de casca de cacau com granulometria de 5,0 mm. Observa-se que as curvas apresentam perfis semelhantes entre si, diferenciando um pouco na faixa de temperatura e na variação de perda de massa em que os eventos ocorrem.

Figura 8: Curvas de TG dos diferentes lotes na granulometria de 5,0 mm (SCPHRV1 – lote 2 da cidade de Jiquiriçá – BA, SCPHRV2 – lote 3 da cidade de Jiquiriçá, SCPHRV3 – lote 3 da cidade de Ilhéus – BA e SCPHITA – lote 5 da cidade de Itabuna – BA).



Similaridades são observadas nas curvas TG para as granulometrias de 0,125 mm e 5,0 mm em relação à quantidade de regiões de perdas de massa e suas relações. Entretanto, na curva TG obtida das cascas de cacau com granulometria de 5,0 mm, é possível notar, na segunda região de perda de massa (destacado por um

círculo laranja) (Figura 8) variações abruptas, diferentemente do que ocorre nas curvas TG para as cascas de cacau com granulometria de 0,125 mm (Figura 7). Testes adicionais seriam necessários para poder identificar a razão pela qual tal fenômeno ocorreu.

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos diferentes lotes encontram-se nas figuras 9 e 10.

Figura 9: Espectro de absorção molecular no infravermelho dos diferentes lotes de casca de cacau na granulometria de 0,125 mm (CPHCAM – lote 1 oriundo de Camacan – BA, CPHRV1 – lote 2 oriundo de Jiquiriçá – BA, CPHRV2 – lote 3 oriundo de Jiquiriçá – BA, CPHRV3 – lote 4 (oriundo de Ilhéus – BA, CPHITA – lote 5 oriundo de Itabuna – BA).

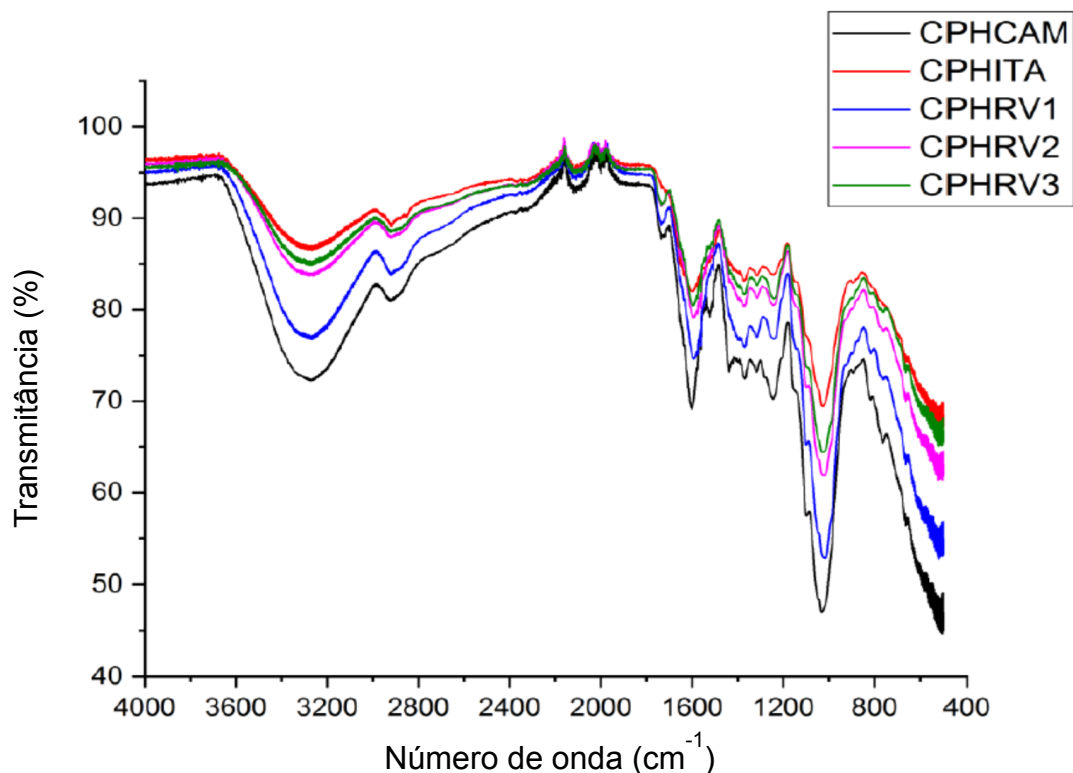
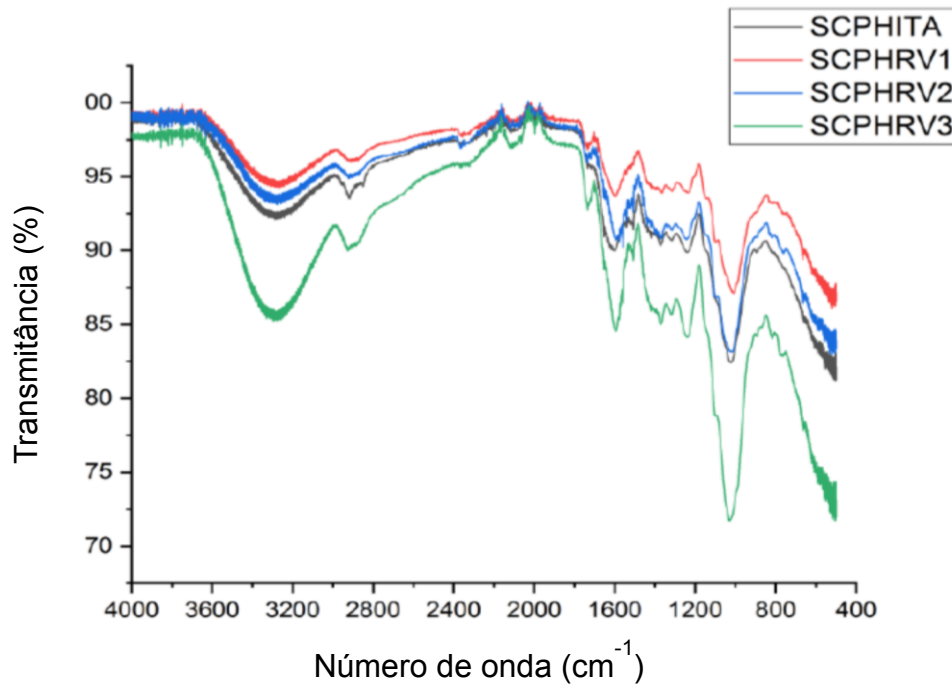


Figura 10: Espectro de absorção molecular no infravermelho dos diferentes lotes de casca de cacau na granulometria de 5,0 mm (SCPHRV1 – lote 2 oriundo de Jiquiriçá – BA, SCPHRV2 – lote 3 oriundo de Jiquiriçá – BA, SCPHRV3 – lote 4 (oriundo de Ilhéus – BA, SCPHITA – lote 5 oriundo de Itabuna – BA).



Os formatos dos espectros de infravermelho obtidos das amostras de ambas as granulometrias (0,125 mm e 5,0 mm) apresentam similaridades marcantes entre si. Contudo, diferenças surgem nos valores de porcentagem de transmitância, observando-se transmitâncias consideravelmente mais intensas (ou absorbâncias menos efetivas) para as amostras de casca de cacau com a menor granulometria (0,125 mm). Esta observação pode ser explicada, considerando que partículas com diâmetro menor exibem áreas superficiais maiores e isto, em última análise, configura-se como uma situação na qual mais grupos adsorptivos ficam expostos à radiação eletromagnética na região do infravermelho. Esse resultado sugere que o uso de partículas de casca de cacau com granulometria menor (0,125 mm) se torna mais promissor para a remoção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} a partir de meios aquoso. Contudo, o uso de granulometrias maiores (5,0 mm) tende a ser mais vantajosas, quando se considera a diminuição do tempo e dos custos envolvidos na trituração de grandes massas de casca de cacau.

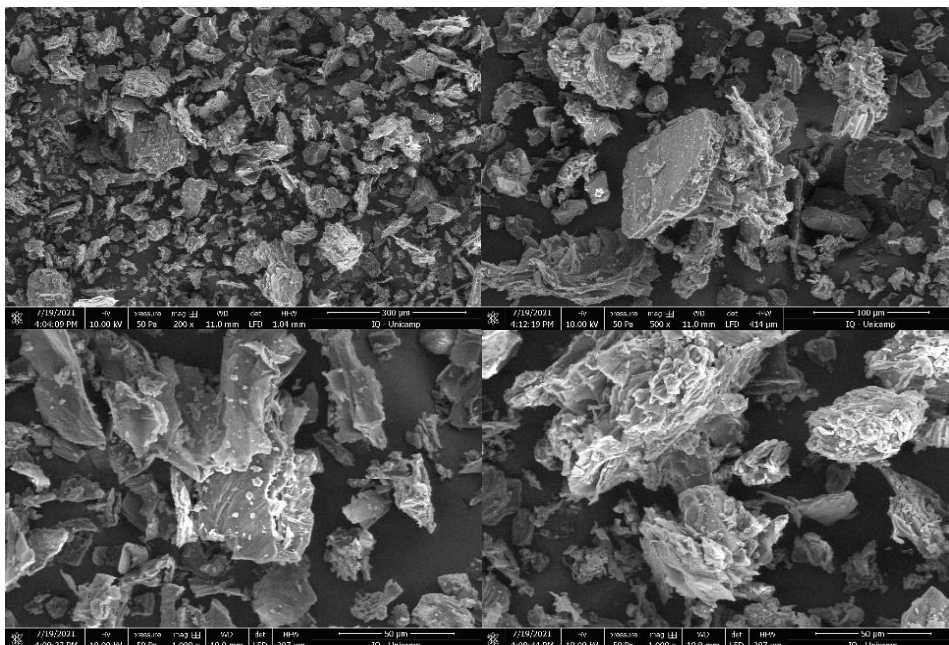
Considerando uma mesma granulometria (0,125 ou 5,0 mm), cascas de cacau de lotes distintos também exibiram diferenças notáveis nas porcentagens de transmitância. Isto revela variações na quantidade de grupamentos químicos superficiais, que podem originar diferenciações nos perfis adsortivos entre os lotes distintos de casca de cacau.

As bandas entre 3600 e 3200 cm^{-1} indicam a presença de estiramento da ligação O-H notadamente associada a fenóis. Uma pequena banda, em aproximadamente 2900 cm^{-1} indica o estiramento da ligação C-H proveniente dos grupos metil/metileno (DAHUNSI; ADESULU-DAHUNSI, IZEBERE, 2019). Adicionalmente, na faixa de números de onda entre 1600 e 1400 cm^{-1} , observam-se bandas indicativas da presença da ligação C=C de aromáticos, que, juntamente com as bandas encontradas entre 1200 e 1000 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O), sugerem a presença de derivados fenólicos. Por fim, em 550 e 800 cm^{-1} as bandas presentes podem estar associadas à presença de metais ligados a substâncias orgânicas (PAVIA et al., 2013).

As informações contidas nos espectros de infravermelho sugerem que a casca de cacau apresenta grupos adsortivos potenciais frente à adsorção de íons metálicos, como Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

As figuras de 11 a 15 representam as análises das cascas de cacau dos lotes distintos por microscopia eletrônica de varredura dos diferentes lotes.

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura do lote 1 proveniente de Camacan-BA, peneirado em malha de 0,125 mm.



Na Figura 11, as duas primeiras micrografias (da esquerda para a direita) possuem magnificações de 200 e 500X, respectivamente, ao passo que as duas últimas figuras (da esquerda para a direita) foram magnificadas em 1000X. Essas micrografias evidenciam partículas com heterogeneidade elevada quanto ao formato e tamanho, bem como quanto à porosidade. No geral, as partículas avaliadas apresentaram estrutura com sobreposição de camadas ou lâminas.

As Figuras de 12 a 14 referem-se às micrografias de partículas peneiradas em duas malhas (0,125 e 5,0 mm). À semelhança da Figura 11, as imagens contidas nas figuras de 12 a 14 também se apresentaram muito heterogêneas em termos do formato, do tamanho e da porosidade. Estruturas com camadas sobrepostas foram também evidenciadas nas Figuras de 12 a 14. Na Figura 12, considerando as partículas tamizadas em malha de 0,125 mm, da esquerda para a direita, observam-se magnificações de 100 e 500X, respectivamente, ao passo que, para as partículas peneiradas em malha de 5,0 mm, também da esquerda para a direita, as magnificações foram, respectivamente, de 50 e 200X. Sempre considerando o sentido da esquerda para a direita, as partículas de casca de cacau peneiradas em malha de 0,125 mm foram magnificadas em 100 e 1000X, nas figuras 13 e 14, e em 200 e 500X, na Figura 15. Por sua vez, para as partículas passadas em peneira de 5,0 mm (sentido da esquerda para a direita), as magnificações foram de 50 e 1000X, na Figura 13, de 100 e 1000X, na Figura 14, e de 200 e 100X, na Figura 15.

Deve-se destacar a micrografia contida no quadrante inferior direito da Figura 13, referente a partículas peneiradas em malha de 5,0 mm e com magnificação de 1000X. Nesta micrografia, observa-se como o número elevado de poros viabiliza o acesso de espécies iônicas (como Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) a superfícies internas das partículas. Outro aspecto relevante consiste nas possibilidades de intercalação de íons entre os espaços interlamelares. Dependendo das distâncias médias entre essas camadas, bem como do raio iônico hidratado das espécies consideradas, perfis adsortivos diferenciados podem ser observados.

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura do lote 2 proveniente de Jiquiriçá–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).

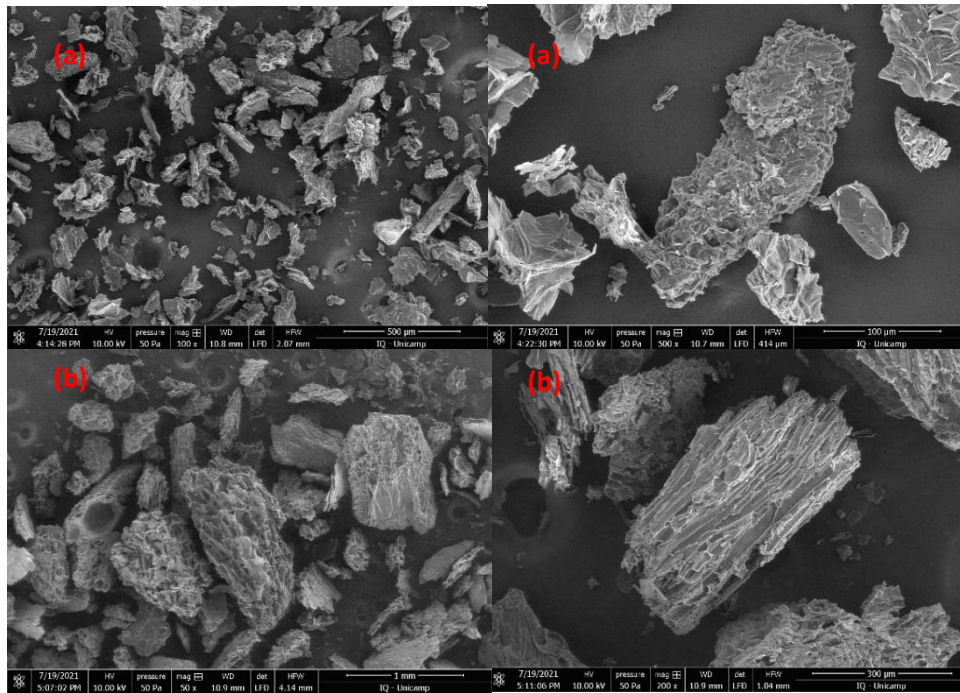


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura do lote 3 proveniente de Jiquiriçá–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).

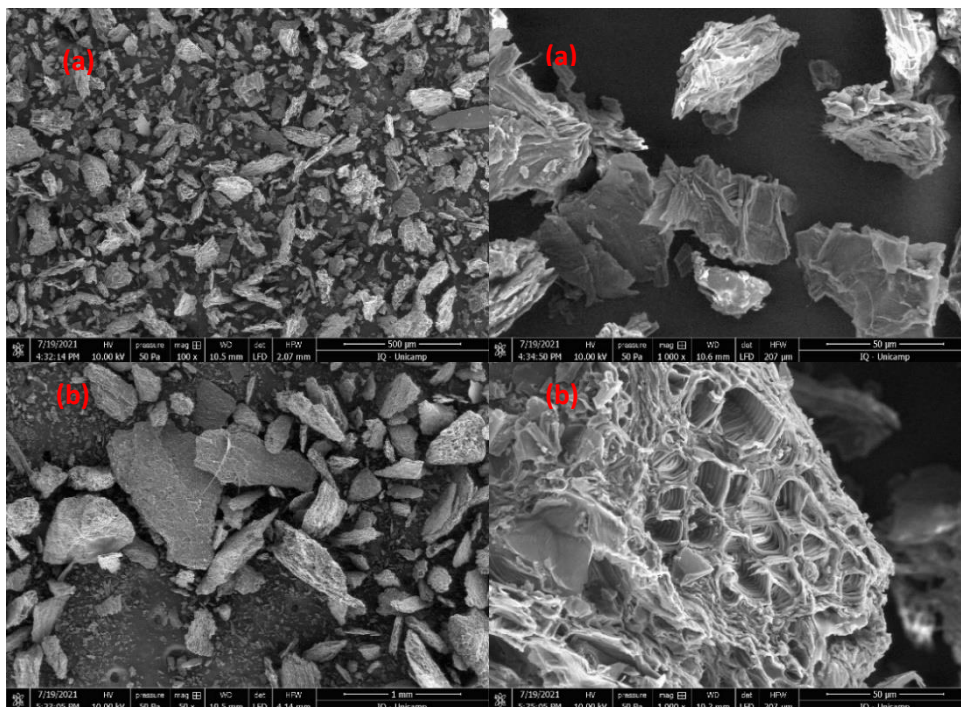


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura do lote 4 proveniente de Ilhéus–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).

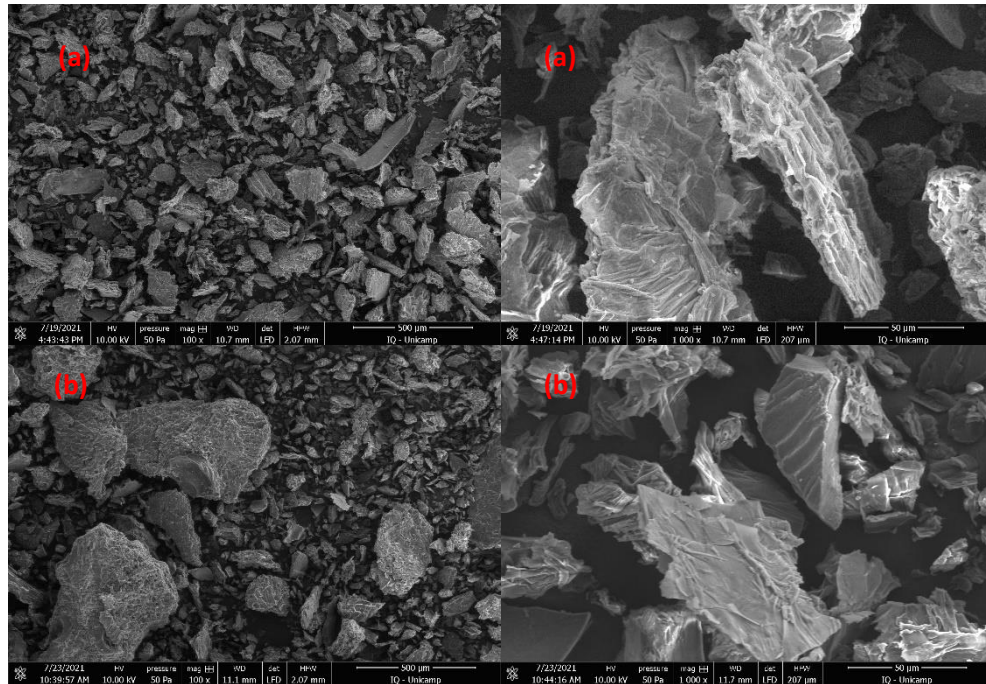
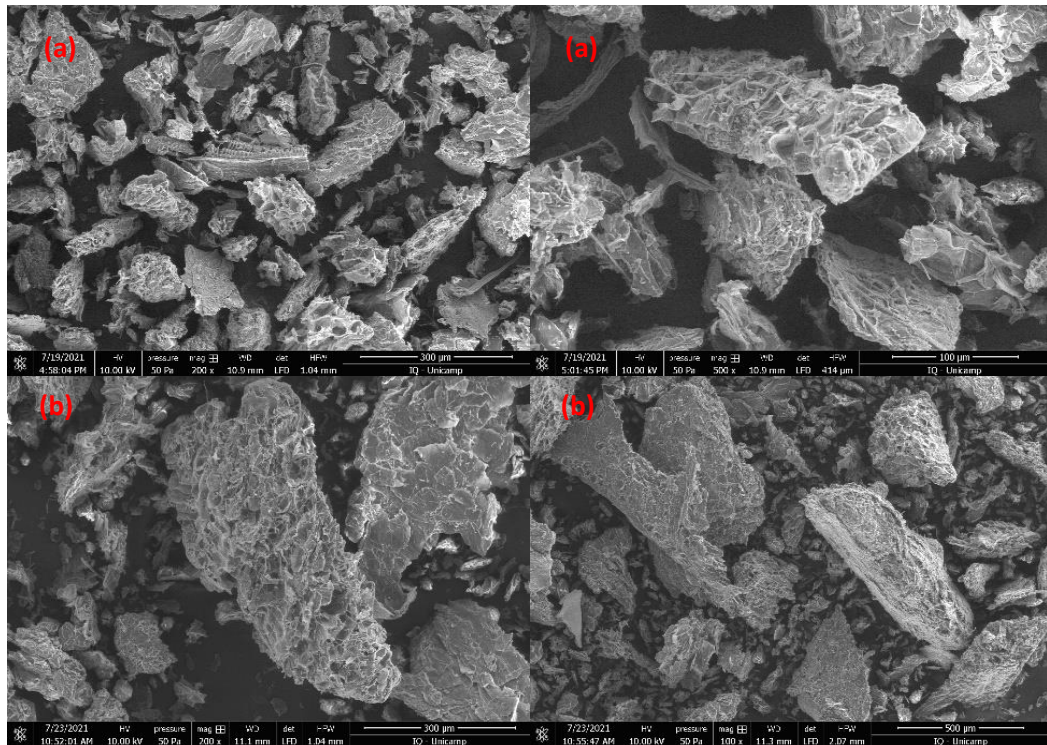


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura do lote 5 proveniente da fazenda da CEPLAC em Itabuna–BA, peneirado em malha de 0,125 mm (a) e 5,0 mm (b).



5.2 TESTES ADSORTIVOS

Em testes prévios realizados por Freitas (2019), em casca de cacau coletada no município de Ilhéus-BA, foi encontrado um valor de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de 5,70. Em outras palavras, a superfície das partículas de casca de cacau avaliadas por Freitas (2019) encontrou-se eletricamente neutras, quando o pH das soluções em contato era de 5,70. Assim, soluções aquosas com $\text{pH} > 5,70$ induziam cargas elétricas líquidas negativas nas superfícies da casca de cacau, enquanto que valores de pH inferiores a 5,70 induziam à predominância de cargas positivas na superfície da referida biomassa. Partindo do pressuposto de que a quantidade e a natureza dos grupamentos químicos, que são capazes de gerar cargas elétricas superficiais nas partículas das cascas de cacau, não sofrem grandes variações, adotou-se o valor de ponto de carga zero de 5,70 como nosso parâmetro experimental. Neste sentido, as soluções mistas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} tiveram seus valores de pH ajustados para 6,0, resultando, portanto, em uma situação de predominância de cargas elétricas negativas superficiais.

Uma vez estabelecido o valor 6,0 para o pH das soluções mistas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , prosseguiu-se com a avaliação dos parâmetros massa do adsorvente casca de cacau e tempo de agitação mecânica das partículas desse adsorvente com as soluções mistas. As massas testadas de casca de cacau foram 100 e 150 mg, enquanto que o tempo de agitação mecânica variou de 1 a 60 minutos para todos os analitos estudados.

As Tabelas 2 e 3 listam, respectivamente, os resultados obtidos das avaliações referentes às massas de casca de cacau e à agitação mecânica.

Tabela 2: Avaliação do tempo de agitação mecânica sobre as porcentagens de adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (N=3).

Tempo (min)	RETENÇÃO (%)		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
1	74.0 ± 5.7	54.5 ± 0.8	67.5 ± 2.1
5	79.0 ± 2.4	57.6 ± 1.2	72.8 ± 1.6
10	82.4 ± 5.0	50.8 ± 4.4	68.3 ± 8.3
20	84.6 ± 7.0	62.6 ± 3.2	80.2 ± 0.3
30	83.0 ± 1.4	60.9 ± 4.5	79.9 ± 5.5
40	77.3 ± 5.4	60.4 ± 2.6	79.6 ± 4.3
50	79.2 ± 5.1	61.1 ± 2.1	83.3 ± 1.8
60	81.1 ± 1.6	56.2 ± 3.6	80.8 ± 2.3

O tempo selecionado para os testes de adsorção foi de 5 minutos. Apesar de os três íons avaliados apresentarem porcentagens de adsorção maiores para outros tempos de agitação, para Cu^{2+} e Ni^{2+} , esse acréscimo foi inferior a 10 %. Tal crescimento não é significativo para que justificasse um aumento no tempo de agitação mecânica. Para Zn^{2+} , acréscimos nas porcentagens de adsorção foram mais significativos (> 10 %), considerando o tempo de 50 minutos. Contudo, esse aumento de 10X no tempo de agitação mecânica não seria interessante para o processo, pois mesmo no tempo de 5 minutos, a concentração final desse íon metálico, no sobrenadante, foi inferior ao permitido pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), cujo valor é de 5,0 mg L⁻¹. Dessa forma, o tempo de 5 minutos foi selecionado para as construções das isotermas. Após a fixação desse tempo, prosseguiu-se com a avaliação da massa de casca de cacau.

Tabela 3: Avaliação da massa de casca de cacau sobre as porcentagens de adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (N=3).

Massa (mg)	RETENÇÃO (%)		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
100	79.0 ± 2.4	51.0 ± 2.0	76.8 ± 1.2
150	---	57.6 ± 1.2	72.8 ± 1.6

Para Cu^{2+} e Zn^{2+} , as adsorções foram favoráveis com uma massa de casca de cacau de 100 mg, visto que as concentrações finais desses íons, no sobrenadante, foram inferiores ao permitido pelo CONAMA. Entretanto, para o Ni^{2+} , a massa de 100 mg não foi adequada, sendo necessário um novo teste com uma massa superior (150 mg) em relação à massa inicial (100 mg) para que, dessa forma, as concentrações finais dos três cátions metálicos, no sobrenadante, estivessem de acordo com a Resolução 430/2011 do CONAMA onde as concentrações limites de cobre dissolvido, níquel total e zinco total em efluentes são de 1, 2 e 5 mg L^{-1} , respectivamente. Após o uso de 150 mg de casca de cacau, as concentrações residuais de íons cúpricos não foram determinadas, porque foi verificado uma retenção satisfatória para esse íon, quando se utilizou, apenas, 100 mg de casca de cacau.

Após a definição dos valores mais adequados para os parâmetros tempo de agitação mecânica e massa de casca de cacau, os estudos seguiram para a obtenção das isotermas de adsorção.

5.3 OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram obtidas a partir de soluções mistas variando a concentração desses íons na faixa de 1 a 80 mg L^{-1} , utilizando os diferentes lotes de casca de cacau. A Tabela 4 lista os resultados a partir do uso da casca de cacau do lote 1, proveniente do município de Camacan-BA (granulometria de 0,125 mm). Mesmo com concentrações elevadas dos íons

metálicos, nos valores de pH testados (entre 5 e 6), não foram observadas precipitações (constatação visual de ausência de turvações nas soluções).

Tabela 4: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 1, proveniente de Camacan-BA (N=3), na granulometria de 0,125 mm.

Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Ce*	Qe**	Ce	Qe	Ce	Qe
1	0,17	0,28	0,30	0,23	0,16	0,28
5	1,17	1,28	2,11	0,96	0,62	1,46
10	2,28	2,57	5,53	1,49	2,19	2,60
20	3,89	5,37	13,45	2,18	11,43	2,86
30	11,04	6,32	20,66	3,11	14,48	5,17
40	18,69	7,10	34,00	2,00	34,69	1,77
50	25,82	8,06	43,40	2,20	45,47	1,51
60	29,89	10,04	51,34	2,89	54,60	1,80
70	40,38	9,87	68,49	0,50	62,92	2,36
80	45,53	11,49	84,37	Próxima de zero	75,25	1,58

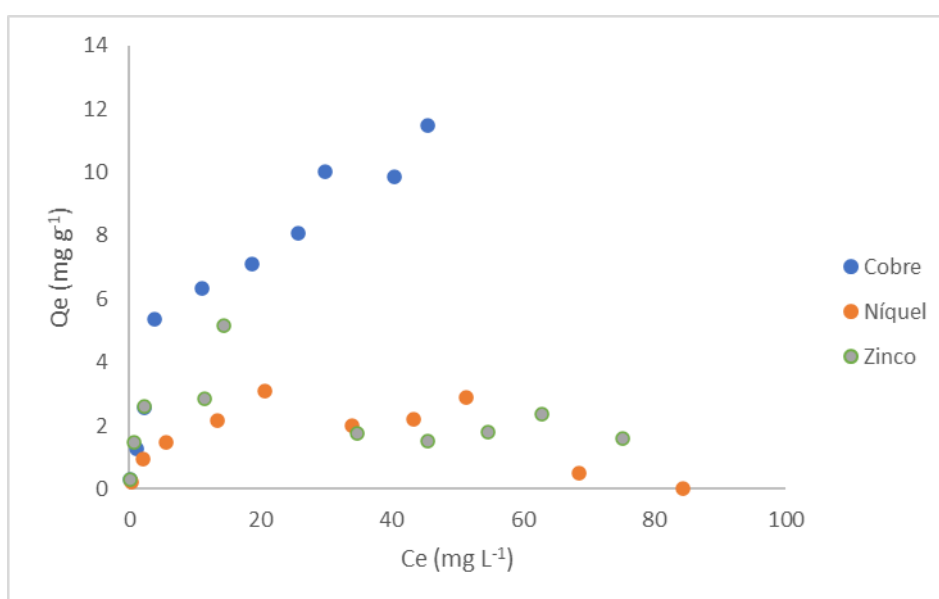
*Ce: concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L⁻¹). **Qe: quantidade de adsorvato retido no adsorvente (mg g⁻¹).

No intuito de compreender os perfis adsortivos listados na tabela 4 e nas tabelas seguintes, faz-se necessário considerar as distribuições eletrônicas dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , as quais são, respectivamente: $[\text{Ar}]3d^94s^1$, $[\text{Ar}]3d^84s$ e $[\text{Ar}]3d^{10}4s$ (LEE, 1999). Considerando apenas os aspectos teóricos dessas três configurações eletrônicas, em tese, o Ni^{2+} seria aquele com a configuração eletrônica mais compatível com um perfil adsortivo mais favorável. Esta afirmação justifica-se pelo fato de que o íon níquel possui a maior capacidade de acomodação de elétrons provenientes de grupos químicos presentes na estrutura da casca de cacau. Portanto, o íon níquel estaria mais susceptível a ser adsorvido mediante formação de ligações covalentes. Ainda, o cátion níquel possui raio iônico hidratado de 0,404 nm, ao passo

que os íons cúpricos e zinco têm, respectivamente, os seguintes raios iônicos hidratados: 0,419 e 0,430 nm (ESSINGTON, 2004). Como Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} têm a mesma carga, o íon com o menor raio iônico hidratado terá a maior densidade de carga positiva. Assim, o Ni^{2+} possui a maior densidade de carga, o que favoreceria, também em tese, maior adsorção mediante atrações eletrostáticas frente às cargas negativas presentes na superfície das partículas de casca de cacau. Frente ao exposto, esperar-se-ia uma adsorção preferencial do Ni^{2+} em relação ao Cu^{2+} e ao Zn^{2+} . Contudo, conforme listado na tabela 4, os valores de Q_e para Ni^{2+} foram, no geral, menores do que os observados para Zn^{2+} e, principalmente, para Cu^{2+} . Desta forma, os resultados obtidos revelaram a seguinte ordem decrescente geral dos perfis adsortivos: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Isto indica que os dados adsortivos obtidos para a casca de cacau do lote 1 necessitam de complementos (mais análises de caracterização) para um entendimento mais completo.

A Figura 16 contém as representações gráficas das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na casca de cacau do lote 1 (granulometria de 0,125 mm).

Figura 16: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 1 oriundo da cidade de Camacan – BA (granulometria de ,125 mm).



A literatura reporta muitos trabalhos que usam biomassas para a retenção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , como, por exemplo, o de Sheng e colaboradores (2004). No

trabalho de Sheng e colaboradores (2004), quatro diferentes espécies de algas foram utilizadas para a remoção de íons, incluindo Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Para a espécie de alga *Padina* sp., a seguinte ordem decrescente adsortiva foi observada: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Portanto, o trabalho de Sheng et al. (2004), em relação à alga *Padina* sp., revelou perfis adsorptivos muito similares aos obtidos nesta dissertação, mesmo considerando um tipo de biomassa bastante diferente da casca de cacau. Por sua vez, para a espécie de alga *Sargassum* sp, Sheng et al. (2004) encontraram a seguinte ordem decrescente de adsorção: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Em trabalho similar, porém utilizando folhas de nim (*Azadirachta indica*), Jewaratnam e Khalidi (2019) concluíram que as quantidades adsorvidas dos íons cobre, níquel e zinco seguiram a seguinte ordem decrescente: $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Esses resultados, em relação aos dados desta dissertação, indicam como peculiaridades de cada tipo de biomassa podem reverter perfis de afinidade adsorptiva.

Os resultados obtidos da construção das isotermas de adsorção, empregando-se as cascas de cacau dos lotes 2 (granulometria de 5,0 mm), 3 (granulometria de 5,0 mm) e 4 (granulometria de 5,0 mm), estão listados nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente. Por sua vez, os resultados obtidos da construção das isotermas de adsorção, empregando-se as cascas de cacau do lote 5, encontram-se nas Tabelas 8 (granulometria de 0,125 mm) e 9 (granulometria de 5,0 mm).

Nas Tabelas 5, 6 e 7, observa-se, na maioria dos resultados, que as quantidades retidas (Q_e) do cátion Ni^{2+} foram maiores que aquelas do cátion Cu^{2+} , que, por sua vez, foram mais elevadas que as quantidades retidas do cátion Zn^{2+} . Desta forma, quando as cascas de cacau dos lotes 2, 3 e 4, na granulometria de 5,0 mm, foram empregadas como adsorvente para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , observou-se a tendência esperada teoricamente (considerando as discussões feitas previamente) de afinidade adsorptiva, ou seja: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Tabela 5: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 2 proveniente de uma fazenda do município de Jiquiriçá-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.

Concentração inicial (mg L^{-1})	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Ce*	Qe**	Ce	Qe	Ce	Qe
2	0,89	0,37	1,09	0,30	1,43	0,19
4	2,06	0,64	2,28	0,57	3,74	0,09
6	4,28	0,57	3,35	0,88	5,76	0,08
8	-	-	-	-	-	-
10	7,50	0,83	6,17	1,28	10,52	0,17
12	8,13	1,29	6,66	1,78	11,53	0,16
14	9,02	1,66	7,52	2,16	13,06	0,31
16	10,14	1,95	8,58	2,47	15,08	0,31
18	9,97	2,68	8,33	3,22	14,82	1,06
20	12,03	2,66	10,27	3,24	18,17	0,61

*Ce: concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L^{-1}). **Qe: quantidade de adsorvato retido no adsorvente (mg g^{-1}).

Tabela 6: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 3 proveniente de uma fazenda do município de Jiquiriçá-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.

Concentração inicial (mg L^{-1})	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Ce*	Qe**	Ce	Qe	Ce	Qe
2	1,21	0,26	0,99	0,34	1,01	0,33
4	2,61	0,46	2,00	0,67	2,51	0,49
6	3,82	0,73	2,85	1,05	4,59	0,47
8	4,73	1,09	3,67	1,44	5,66	0,78
10	6,73	1,09	5,28	1,57	8,68	0,44
12	7,51	1,50	6,14	1,95	9,63	0,79
14	9,28	1,57	7,76	2,08	12,51	0,50
16	9,60	2,13	8,05	2,65	13,47	0,85
18	10,90	2,37	9,31	2,90	15,81	0,73
20	13,10	2,30	10,98	3,00	19,08	0,31

*Ce: concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L^{-1}). **Qe: quantidade de adsorvato retido no adsorvente (mg g^{-1}).

Tabela 7: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 4 proveniente de uma fazenda do município de Ilhéus-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.

Concentração inicial (mg L^{-1})	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Ce*	Qe**	Ce	Qe	Ce	Qe
2	1,47	0,18	1,05	0,32	1,56	0,15
4	2,66	0,45	1,93	0,69	2,51	0,50
6	3,76	0,75	2,83	1,06	3,92	0,69
8	4,95	1,02	3,76	1,41	5,15	0,95
10	6,53	1,16	5,00	1,67	7,95	0,68
12	8,49	1,17	6,72	1,76	11,05	0,32
14	8,93	1,69	7,24	2,25	12,17	0,61
16	9,61	2,13	8,09	2,63	14,29	0,57
18	10,74	2,42	10,42	2,53	15,86	0,71
20	11,93	2,69	11,93	2,69	15,98	1,34

*Ce: concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L^{-1}). **Qe: quantidade de adsorvato retido no adsorvente (mg g^{-1}).

As figuras 17, 18 e 19 contêm as representações gráficas dos dados adsorptivos contidos nas tabelas 5, 6 e 7, respectivamente.

Figura 17: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 2 oriundo da cidade de Jiquiriçá – BA (granulometria de 5,0 mm).

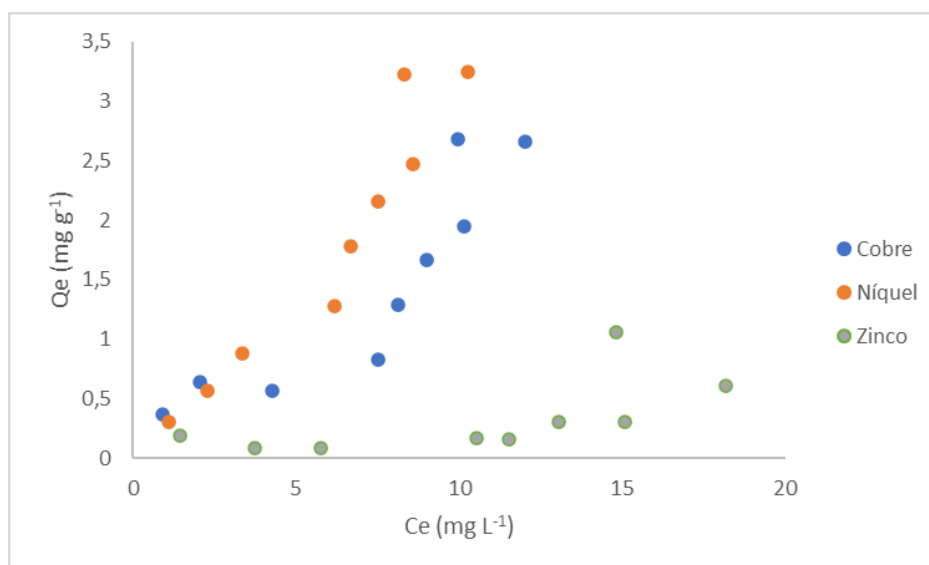


Figura 18: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 3 oriundo da cidade de Jiquiriçá – BA (granulometria de 5,0 mm).

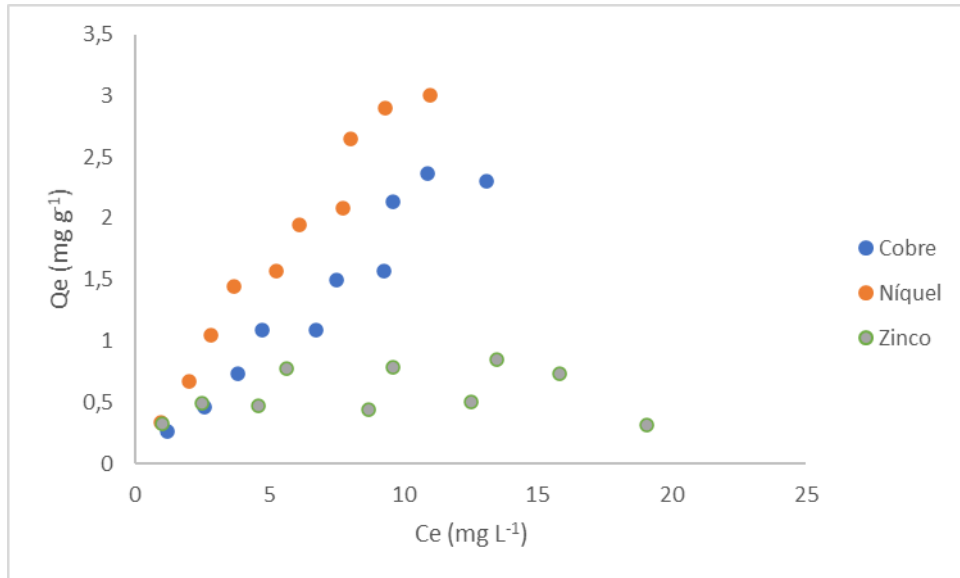
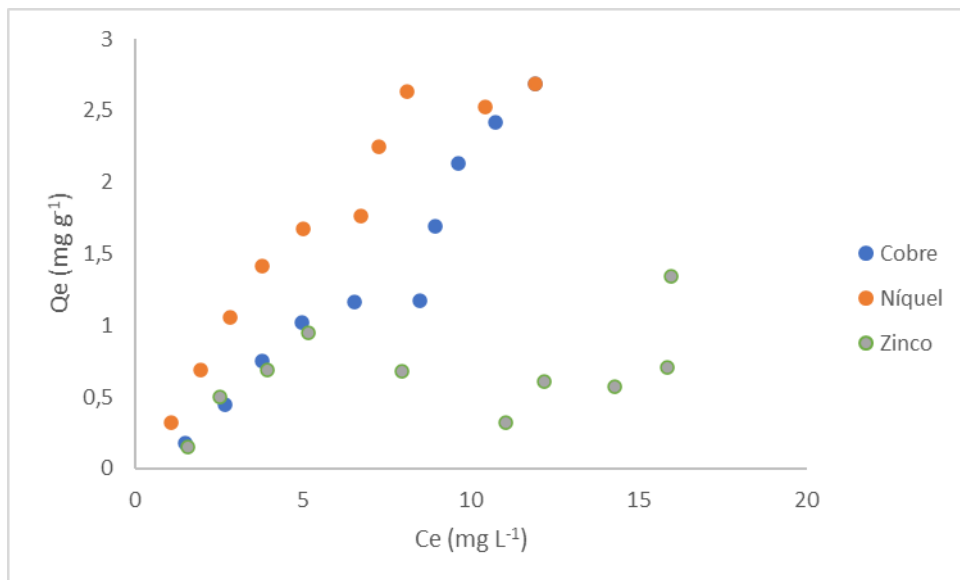


Figura 19: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 4 oriundo da cidade de Ilhéus – BA (granulometria de 5,0 mm).



Embora em uma escala menor, as quantidades adsorvidas (Q_e) também corroboraram com a seguinte ordem decrescente de valores: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Tabela 8: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 5 proveniente de uma fazenda da CEPLAC, no município de Itabuna-BA (N=3), na granulometria de 0,125 mm.

Concentração inicial (mg L^{-1})	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Ce*	Qe**	Ce	Qe	Ce	Qe
2	0,90	0,37	0,44	0,52	1,05	0,32
4	1,49	0,84	0,86	1,05	1,12	0,96
6	1,79	1,40	1,26	1,58	0,83	1,72
8	2,27	1,91	1,69	2,10	1,97	2,01
10	3,03	2,32	2,23	2,59	1,75	2,75
12	3,43	2,86	2,64	3,12	3,68	2,77
14	4,22	3,26	3,39	3,54	4,93	3,02
16	4,55	3,82	3,62	4,13	4,79	3,74
18	5,39	4,20	4,66	4,45	6,39	3,87
20	6,24	4,59	5,01	5,00	7,78	4,07

*Ce: concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L^{-1}). **Qe: quantidade de adsorvato retido no adsorvente (mg g^{-1}).

Tabela 9: Dados das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a casca de cacau do lote 5 proveniente de uma fazenda da CEPLAC, no município de Itabuna-BA (N=3), na granulometria de 5,0 mm.

Concentração inicial (mg L^{-1})	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Ce*	Qe**	Ce	Qe	Ce	Qe
2	1,14	0,29	0,64	0,45	0,62	0,46
4	2,21	0,60	1,35	0,88	1,53	0,82
6	3,33	0,89	2,28	1,24	3,83	0,72
8	3,74	1,42	2,66	1,78	3,70	1,43
10	4,91	1,69	3,79	2,07	5,34	1,55
12	4,73	2,42	3,84	2,72	6,21	1,93
14	-	-	-	-	-	-
16	7,74	2,75	7,15	2,95	13,16	0,95
18	8,30	3,23	8,02	3,33	11,90	2,03
20	9,08	3,64	9,55	3,48	15,74	1,42

*Ce: concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L^{-1}). **Qe: quantidade de adsorvato retido no adsorvente (mg g^{-1}).

As figuras 20 e 21 contêm as representações gráficas dos dados adsorptivos contidos nas tabelas 8 e 9, respectivamente.

Figura 20: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 5 oriundo da cidade de Itabuna – BA (granulometria de 0,125 mm).

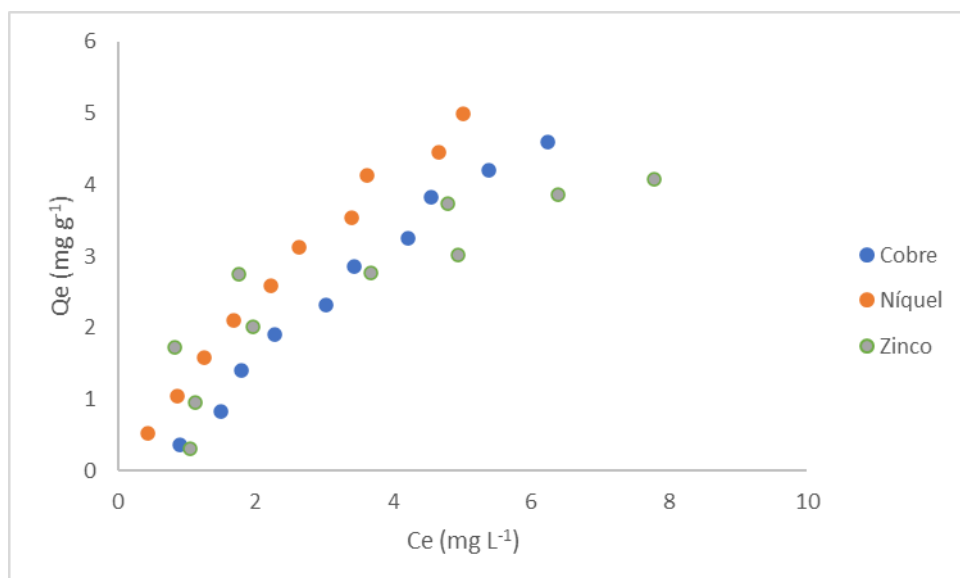
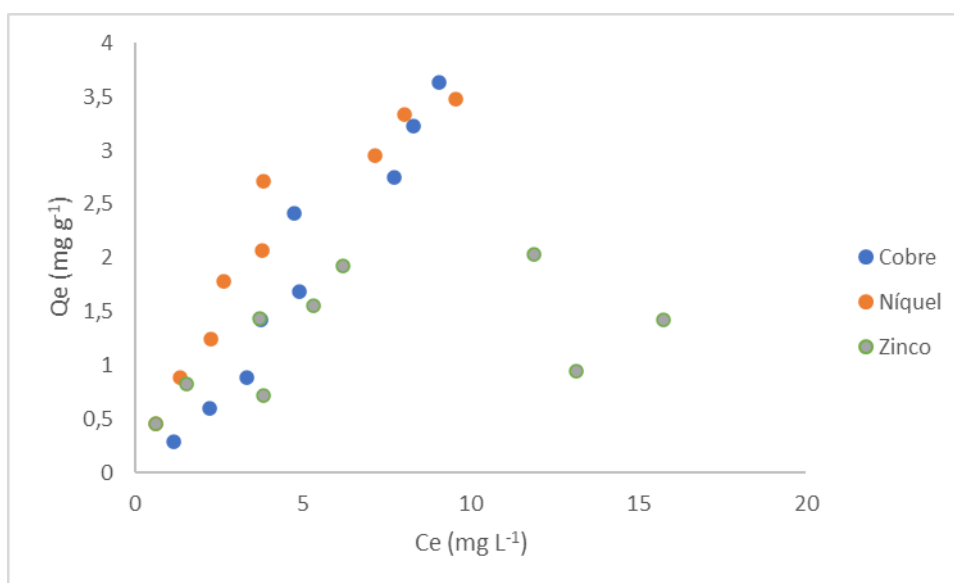


Figura 21: Isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da casca de cacau do lote 5 oriundo da cidade de Itabuna – BA (granulometria de 5,0 mm).



Neste ponto, faz-se necessário ressaltar que os dados contidos na Tabela 4 foram obtidos com casca de cacau na granulometria de 0,125 mm, ao passo que os dados adsortivos listados nas Tabelas 5, 6, 7 e 9 foram obtidos com cascas de cacau na granulometria de 5,0 mm. O questionamento, que poderia ser feito em relação à referida diferença de granulometria, é se tal diferença seria o motivo para os perfis adsortivos distintos. Contudo, o uso da casca de cacau do lote 5, também na granulometria de 0,125 mm, resultou, em geral, em valores de Q_e (Tabela 8) na mesma ordem decrescente ($\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) observada para os lotes 2, 3, 4 e 5 na granulometria de 5,0 mm. Portanto, a granulometria não se apresentou como o fator predominante para a diferenciação observada nos perfis adsortivos do lote 1 em relação aos demais lotes de casca de cacau.

Contudo, deve-se ressaltar que a discrepância dos perfis adsortivos da casca de cacau do lote 1 em relação a todos os demais lotes não impede a avaliação da viabilidade de emprego dessa biomassa vegetal para adsorver Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Para justificar esta afirmação, consideremos alguns valores de Q_e listados na Tabela 8, por exemplo. Nesta tabela, consideremos, primeiramente, os valores de Q_e calculados a partir da solução mista a 20 mg L^{-1} em Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Ao submeter 50,00 mL desta solução ao contato com 150 mg de casca de cacau (no caso empregado neste

exemplo, do lote 5 e na granulometria de 0,125 mm), 1 mg de cada um dos três elementos foram colocados em contato com 150 mg de adsorvente. Adsorções próximas de 100 % resultariam em uma relação de massa de adsorbato (mg) em relação à massa do adsorvente (g) próxima a 6,7 mg g⁻¹. Os valores de Q_e listados na última linha da tabela 8 foram 4,59, 5,00 e 4,07 mg g⁻¹ para cobre, níquel e zinco, respectivamente, o que corresponde a adsorções de 68,5 (cobre), 74,6 (níquel) e 60,7 % (zinco).

Considerando as porcentagens de adsorção de 68,5, 74,6 e 60,7 % para cobre, níquel e zinco, respectivamente, são verificadas as seguintes concentrações residuais (em mg L⁻¹) na solução mista inicialmente a 20 mg L⁻¹: 6,3 (cobre), 5,1 (níquel) e 7,9 (zinco). Embora estas concentrações residuais ainda estejam acima dos valores máximos permitidos pela Resolução N. 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, ou seja, 1, 2 e 5 mg L⁻¹ para cobre, níquel e zinco, respectivamente, percebe-se que adequações nas massas do adsorvente, bem como no volume do meio aquoso tratado, poderiam conduzir, facilmente, à obtenção de concentrações abaixo do limite legal brasileiro.

Ainda usando os dados listados na Tabela 8 como exemplo, consideremos, agora, os valores de Q_e calculados a partir dos experimentos conduzidos com uma solução mista a 10 mg L⁻¹ em Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. Ao submeter 50,00 mL desta solução ao contato com 150 mg de casca de cacau (no caso empregado neste exemplo, do lote 5 e na granulometria de 0,125 mm), 0,5 mg de cada um dos três elementos são colocados em contato com 150 mg de adsorvente. Adsorções próximas de 100 % resultariam em uma relação de massa de adsorbato (mg) em relação à massa do adsorvente (g) próxima a 3,3 mg g⁻¹. Os valores de Q_e listados na quinta linha da Tabela 8 foram 2,32, 2,59 e 2,75 mg g⁻¹ para cobre, níquel e zinco, respectivamente, o que corresponde a adsorções de 70,3, 78,5 e 83,3 % para cobre, níquel e zinco, respectivamente.

Considerando as porcentagens de adsorção de 70,3, 78,5 e 83,3 % para cobre, níquel e zinco, respectivamente, são verificadas as seguintes concentrações residuais (em mg L⁻¹) na solução mista inicialmente a 10 mg L⁻¹: 3,0 (cobre), 2,1 (níquel) e 1,7 (zinco). Então, para uma solução mista contendo Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ a 10 mg L⁻¹, a concentração residual de zinco é diminuída para um valor bem abaixo do limite máximo permitido pela Resolução N. 430/2011 do Conselho Nacional do Meio

Ambiente, que é de 5 mg L⁻¹. Para níquel, a concentração residual (2,1 mg L⁻¹) aproximou-se bastante do limite máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (2 mg L⁻¹), ao passo que, para cobre, a concentração residual (3,0 mg L⁻¹) ainda continuou acima do limite máximo legal de 1 mg L⁻¹. Contudo, também se observa a possibilidade de ajustes simples de serem feitos na massa de casca de cacau e/ou no volume dos meios aquosos tratados.

A mesma linha de raciocínio empregada na discussão dos valores de Q_e (Tabela 8), calculados a partir de experimentos adsorptivos com soluções mistas de Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ nas concentrações iniciais de 20 e 10 mg L⁻¹, poderia ter sido aplicada para os dados das Tabelas 4, 5, 6, 7 e 9. Conclusões similares teriam sido obtidas, reforçando a característica de flexibilidade apresentada pelos procedimentos de descontaminação de meios aquosos via processos adsorptivos, quanto a alterações na razão entre a massa de casca de cacau e/ou o volume das soluções aquosas mistas de cobre, níquel e zinco.

Considerando as adsorções de 2,32, 2,59 e 2,75 mg g⁻¹ para cobre, níquel e zinco, respectivamente (quinta linha da Tabela 8), é possível estimar que um quilograma da casca de cacau considerada (lote 5 na granulometria de 0,125 mm) seria suficiente para tratar (por adsorção) aproximadamente 230 litros de uma solução aquosa mista contendo Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ a 10 mg L⁻¹. É importante ressaltar que um volume de 230 litros equivale ao montante de descartes líquidos gerados ao longo de diversos meses de trabalho de um laboratório de aulas práticas de Química. Como parâmetro de comparação, cita-se o fato de que dois semestres (no ano de 2019) de aulas práticas (de diferentes subáreas da Química), em um laboratório do Curso de Licenciatura em Química do Departamento de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade do Estado da Bahia, Campus de Salvador, reuniram cerca de 60 litros de descartes líquidos.

6. CONCLUSÕES

Os resultados das análises de caracterização físico-química (perfis térmicos, espectroscopia de absorção molecular no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura) das cascas de cacau dos diferentes lotes (procedências) revelaram

similaridades significativas, embora, no caso da espectroscopia no infravermelho, diferenças nos sinais de transmitância (%) tenham sido notáveis. Contudo, os experimentos adsortivos revelaram uma constância relativa dos perfis de retenção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a maioria dos lotes avaliados de casca de cacau.

Mesmo com as diferenças observadas nos perfis adsortivos de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , considerando os diferentes lotes de casca de cacau, verificou-se que os valores calculados de Q_e foram promissores para propostas de tratamento de descartes aquosos contaminados com os referidos íons metálicos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A pandemia de COVID-19 inviabilizou a realização da segunda parte do projeto inicial, que contemplava o uso de cascas de cacau do lote 5 (da fazenda experimental da CEPLAC, no município de Itabuna-BA), enriquecidas com os elementos cobre, níquel e zinco, como adubo no cultivo de hortaliças. Neste caso, o objetivo era o de fechar um ciclo ambiental, em que cascas de cacau descartadas seriam empregadas na descontaminação de meios aquosos (incluindo descartes aquosos reais de laboratórios de aulas práticas de Química Geral, Química Inorgânica e Química Analítica) e essa biomassa enriquecida seria misturada a solos. Esta proposta justifica-se pelo fato de os elementos cobre, níquel e zinco beneficiarem o desenvolvimento vegetal. Assim, caso fosse constatado que as cascas de cacau enriquecidas com cobre, níquel e zinco pudesse liberar esses elementos gradativamente para plantas, o produto final do tratamento de descartes aquosos serviria como o ponto de partida para a adubação de uma área de cultivo.

A segunda parte inicialmente prevista no projeto da mestranda Camila Macedo de Lira, a qual foi descrita no parágrafo anterior, seria desenvolvida no Campus da Universidade Federal do Recôncavo Baiano (UFRB), localizado na cidade de Cruz das Almas-BA. Esta parte experimental seria desenvolvida sob a supervisão de duas pesquisadoras da área de Agronomia, a saber: Dra. Ana Cristina Firmino Soares e Dra. Franceli da Silva. Frente à normalização das atividades presenciais diante do arrefecimento da pandemia, pretende-se, ao longo de 2022, retomar esta segunda parte experimental do projeto.

Embora não tenha havido tempo hábil para contemplar, nesta dissertação, os resultados do tratamento de descartes aquosos reais de aulas práticas de Química mediante o uso de casca de cacau, a referida parte experimental também será conduzida ao longo do ano de 2022.

8. REFERÊNCIAS

ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; ALABA, P. A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. **Journal Of Cleaner Production**, v.148, p. 958-968, 2017.

ADJIN-TETTEH, M. et al. Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. **Industrial Crops and Products**, v. 119, p. 304-312, 2018.

ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; GANDRA, G. T. **O cobre brasileiro em ascensão no cenário mundial**. BNDES Setorial. Rio de Janeiro, n. 13, p. 65-94, mar. 2001.

BAIRD, C; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 5. ed. Nova Iorque: W. H. Freeman And Company. cap. 10, p. 409-410, 2012.

BARCELOS, T. D. J. **COBRE: VITAL OU PREJUDICIAL PARA A SAÚDE HUMANA?**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Medicina, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA. **Diário Oficial da União**, 2011.

BRITO, G.F.M. **Biorremediação de Meios Aquosos contendo Metais Tóxicos por Biossorção utilizando Fungos**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química Aplicada, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2017.

CAMPOS-VEGA, R.; NIETO-FIGUEROA, K. H.; OOMAH, B. D. Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. **Trends In Food Science & Technology**, n. 81, p. 172-184, 2018.

CARMO, R. L. et al. POPULAÇÃO E CONSUMO URBANO DE ÁGUA NO BRASIL: INTERFACES E DESAFIOS. In: XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2013, Bento Gonçalves. **Anais [...] .** Bento Gonçalves: ABRH, 2013.

DAHUNSI, S. O.; ADESULU-DAHUNSI, A. T.; IZEBERE, J. O. Cleaner energy through liquefaction of Cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk: Pretreatment and process optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 578-588, 2019.

DUARTE R., PASQUAL A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v.15, n. 1, p. 46-58, 2000.

ELGARAHY, A. M., ELWAKEEL, K. Z., MOHAMMAD, S. H. & Elshoubaky, G. A. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100209, 2021.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Florida: CRC press, 2015.

FREITAS, D. C. **Retenção de Corantes Sintéticos e Íons Metálicos de Meios Aquosos Mediante Uso de Biomassa e Lodo de Estação de Tratamento de Esgoto**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química Aplicada, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2019.

GIOKAS, D. L.; PALEOLOGOS, E. K.; KARAYANNIS, M. I. Optimization of a multi-elemental preconcentration procedure for the monitoring survey of dissolved metal species in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1-2, p. 249-257, 2005.

GONZALEZ, K. R. Toxicologia do Níquel. **Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 30-54, 2016.

HERNANDEZ-VARGAS, G. et al. Electrochemical biosensors: A solution to pollution detection with reference to environmental contaminants. **Biosensors**, v. 8, n. 2, p. 29, 2018.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola: Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas do ano civil**. v. 30, n. 12, p. 1-82, Rio de Janeiro, 2017.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola – Estatística da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro, jul. 2021. Disponível em: < https://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_

Agricola_[mensal]/Fasciculo_Indicadores_IBGE/2021/estProdAgri_202107.pdf>.
Acesso em: 30 ago. 2021.

ICCO. **November 2020 Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics**. 2020. Disponível em: <https://www.icco.org/november-2020-quarterly-bulletin-of-cocoa-statistics/>. Acesso em: 30 ago. 2021.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1 ed. São Paulo: Giz, 2005.

JEWARATNAN, J.; KHALID, Z. S. Biosorption of Copper (II), Zinc (II) and Nickel (II) from aqueous medium using *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Mechanics of Continua and Mathematical Sciences**, n. 6, v. 14, p. 535-545, 2019.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LI, X. et al. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) removal by three species of dead fungal biomasses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 469-474, 2009.

LIU, C. et al. Termogravimetric analysis of (co-combustion of oily sludge and litchi peels: combustion characterization, interactions and kinetics. **Thermochemica Acta**, v. 667, p. 207-218, 2018.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. São Paulo: Bookman Companhia Editora, 2013.

MARTÍNEZ-ÁNGEL, J. D.; VILLAMIZAR-GALLARDO, R. A.; ORTÍZ-RODRÍGUEZ, O. O. Characterization and evaluation of cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk as a renewable energy source. **Agrociência**, v. 49, n. 3, p. 329-345, 2015.

MCLAUGHLIN, M J.; PARKER, D. R.; CLARKE, J. M. Metals and micronutrients—food safety issues. **Field crops research**, v. 60, n. 1-2, p. 143-163, 1999.

MOMBLANCH, A. et al. Adapting water accounting for integrated water resource management. The Júcar Water Resource System (Spain). **Journal of Hydrology**, v. 519, n. PD, p. 3369-3385, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 13, 2014.

NEVES, C. A. R.; DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Zinco. **Sumário Mineral**, 2012.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; M. NORDBERG, L. T. Friberg, **Handbook on the Toxicology of Metals**, 3rd ed. Elsevier: Amsterdam, 2007, 943 p.

OUDIANI, A. et al. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1221-1229, 2011.

PAULO, G.M.M. **Remoção de Íons Metálicos a partir de Meios Aquosos mediante o Uso de Bagaço de Cana de Açúcar e Material Argiloso (BENTONITA)**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química Aplicada, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2014.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

PETERS, K; ANDERSON, J. **Water worlds: Human geographies of the ocean**. Nova Iorque: Routledge, 2016.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The essential toxin: impact of zinc on human health. **International journal of environmental research and public health**, v. 7, n. 4, p. 1342-1365, 2010.

RAINBOW, P. S. Trace metal bioaccumulation: models, metabolic availability and toxicity. **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 576–582, 2007.

RASHEED, T. et al. Fluorescent sensor-based models for the detection of environmentally related toxic heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 476–485, 2018.

ROCHA, L. B. **A região cacaujeira da Bahia - dos coronéis à vassoura-de-bruxa: saga, percepção e representação**. Ilhéus: Editus, 2008.

RUDEL, D. et al. Assaying environmental nickel toxicity using model nematodes. **PLoS ONE**, v. 8, n. 10, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SAMADI, N.; HASANZADEH, R.; RASAD, M. Adsorption isotherms, kinetic, and desorption studies on removal of toxic metal ions from aqueous solutions by polymeric adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 11, p. 41642, 2015.

SCHNEIDER, L. et al. History of human impact on Lake Kutubu, Papua New Guinea: the geochemical signatures of oil and gas mining activities in sediments. **Chemosphere**, v. 148, p. 369–379, 2016.

SEMEDO, M. F. F. R. **IMPORTÂNCIA MÉDICO-LEGAL DOS METAIS ESSENCIAIS: COBRE E ZINCO**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar, Universidade do Porto, Porto, 2014.

SHAHBANDEH, M. **Global cocoa bean production in 2018/19 and 2020/21, by country**, 2021.

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

SHRESTHA, R. et al. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105688, 2021.

SIMPSON, S. L. et al. Metal speciation and potential bioavailability changes during discharge and neutralisation of acidic drainage water. **Chemosphere**, v. 103, p. 172-180, 2014.

SPIEGEL, H. Ace element accumulation in selected bioindicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube lowland. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 815–823, 2002.

SPIRO, T.G., STIGLIANI, W.M. **Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

SYAMSIRO, M. et al. A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia. **Energy for Sustainable development**, v. 16, n. 1, p. 74-77, 2012.

TRUMBO, P. et al. Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. **Journal Of The American Dietetic Association**. Washington, v. 101, n. 3, p. 294-301, 2001.

TSAI, W.T.; HUANG, P.C. Characterization of acid-leaching cocoa pod husk (CPH) and its resulting activated carbon. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 3, p. 521-528, 2018.

VAN DER LAAN, M. et al. A water footprint approach to guide water resource management in data-scarce regions: A case study for the Upper Ewaso Ng'iro Basin, Mount Kenya. **Water SA**, v. 47, n. 3, p. 356-366, 2021.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L.O Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. **LWT-Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 108-116, 2012.

YUSUF, M. et al. Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 86, n. 1, p. 1-17, 2011.

WIJAYASIRI, P. et al. Estimating the clinical prevalence of Wilson's disease in the UK. **JHEP reports**, v. 3, n. 5, p. 100329, 2021.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 18, p. 4447-4457, 2000.