



GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ
UNIVERSIDADE REGIONAL DO CARIRI - URCA
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE - CCBS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DIVERSIDADE BIOLÓGICA
E RECURSOS NATURAIS - PPGDR

JOSÉ AUGUSTO SOARES DE ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DA FOLHA E DO FRUTO DA *Terminalia catappa* L.
(CASTANHOLA) PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
EFLUENTES SINTÉTICOS**

CRATO / CE

2022

JOSÉ AUGUSTO SOARES DE ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DA FOLHA E DO FRUTO DA *Terminalia catappa* L.
(CASTANHOLA) PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
EFLUENTES SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Diversidade Biológica e Recursos Naturais da Universidade Regional do Cariri-URCA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Diversidade Biológica e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira
Teixeira

CRATO / CE

2022

Eu, José Augusto Soares de Araújo, autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica

Serviço de Biblioteca e Documentação da URCA/Campus Pimenta
Programa de Pós-Graduação em Diversidade Biológica e Recursos Naturais -
PPGDR

Dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Araújo, José Augusto Soares de

J83u UTILIZAÇÃO DA FOLHA E DO FRUTO DA *Terminalia catappa* L.
(CASTANHOLA) PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES
SINTÉTICOS / José Augusto Soares de Araújo. Crato-CE, 2022.

58p. il.

Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Diversidade Biológica e Recursos
Naturais da Universidade Regional do Cariri - URCA.

Orientador(a): Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira

1.Adsorção, 2.Metals tóxicos, 3.Recursos Naturais, 4.*Terminalia catappa* L.;
I.Título.

CDD: 577.5

JOSÉ AUGUSTO SOARES DE ARAÚJO

UTILIZAÇÃO DA FOLHA E DO FRUTO DA *Terminalia catappa* L. (CASTANHOLA) PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES SINTÉTICOS. Dissertação do Mestrado em Diversidade Biológica e Recursos Naturais apresentada à Universidade Regional do Cariri – URCA, para obtenção do título de Mestre em Diversidade Biológica e Recursos Naturais.

APROVADO(A) EM: 30/09/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira – Orientador

Instituição vínculo: Universidade Regional do Cariri - URCA

Assinatura *Raimundo Nonato Pereira Teixeira*

Prof. Dr. Erlânio Oliveira de Sousa (Membro Externo da banca)

Instituição vínculo: Instituto Centro de Ensino Tecnológico – CENTEC

Assinatura *Erlânio Oliveira de Sousa*

Prof(a). Dr(a). Fabiola Fernandes Galvão Rodrigues (Membro Interno da banca)

Instituição vínculo: Universidade Regional do Cariri - URCA

Assinatura *Fabiola F. Galvão Rodrigues*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por sempre está presente, muitas vezes nem sabemos o tanto. Inúmeras vezes me passou pela cabeça que eu não seria capaz de cumprir meus objetivos, ao final foi provado o contrário.

Como sempre tem os agradecimentos especiais, esses vão para meus avôs por parte da minha mãe, sem eles, eu hoje não estaria em uma faculdade, o que eles fizeram por mim, não tem preço.

A minha mãe, que todo dia luta por um futuro melhor, mesmo que às vezes esteja sem opções viáveis, ela encontra a luz diante de tanta escuridão.

Ao meu filho, meu bem mais precioso e minha motivação de cada dia seguir em frente.

Ao meu pai, que mesmo falecido, sempre estará presente não importa onde, gostaria de dizer que hoje seu/nosso sonho avançou, o senhor tem mais um filho mestre (em breve).

Por fim, mas não menos importante aos meus companheiros de laboratório, ao meu orientador, Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira pela experiência vivenciada nos trabalhos de iniciação científica. Ao Prof. Me. Hênio do Nascimento Melo Júnior, Marcell, os membros da comissão avaliadora, a FUNCAP por fomentar essa pesquisa e todos que de alguma forma contribuíram para a construção desse estudo.

RESUMO

Em decorrência da ação humana nas últimas décadas a contaminação dos ambientes está aumentando exponencialmente. Um dos principais motivos é o descarte inadequado de efluentes que contém íons metálicos, os quais em pequenas quantidades podem acarretar graves problemas aos ecossistemas. É imprescindível que seja feito o tratamento dos efluentes contaminados com metais tóxicos antes de serem lançados, para que estejam dentro dos padrões legalmente aceitáveis. A utilização de técnicas pautadas no uso da adsorção é uma alternativa que vem sendo cada vez mais utilizada já que a eficiente técnica revela abrangente aplicabilidade, devido principalmente à utilização de adsorventes naturais que possuem baixo custo e excelentes capacidades de adsorção, a partir desse viés, os processos de tratamento além de eliminar poluentes altamente danosos à natureza, ainda reaproveitam resíduos que poderiam ser descartados gerando mais poluição. Nesse contexto, este trabalho se relata o estudo da adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II), utilizando a folha e o fruto da castanhola (*Terminalia catappa* L.). Foram realizados estudos de equilíbrio através de isotermas de adsorção em sistemas de batelada. Para os estudos de equilíbrio utilizaram-se sistemas monoelementares contendo os dois íons metálicos em soluções separadas. Realizou-se também o estudo cinético para avaliar os tempos de equilíbrio e os mecanismos de difusão. Os modelos aplicados para o estudo de isotermas foram de Langmuir e Freundlich. Durante o estudo de isoterma, o material já demonstrou sua eficiência, a folha foi identificada como melhor adsorvente que o fruto, quando comparado a outros autores, a folha também teve resultados superiores aos encontrados em outros estudos. Frente a outros adsorventes tanto a folha quanto o fruto apresentaram bons resultados, seu valor obtido em estudo de isoterma foi 32,13 mg.g⁻¹ para o fruto e 39,96 mg.g⁻¹ para a folha no tratamento de Cu(II), no Pb(II) os valores foram de 59,10mg.g⁻¹ e 101,16 mg.g⁻¹ para fruto e folha respectivamente. O tempo de equilíbrio foi de 120 minutos para Pb(II) na folha e no fruto, já o Cu(II), o tempo foi de 120 minutos no fruto e 90 minutos na folha. O modelo cinético que melhor se ajustou ao fenômeno foi o de pseudo-segunda ordem. O infravermelho evidenciou grupos funcionais responsáveis pelo processo de adsorção. A partir do estudo de weber-morris identificou-se que o fenômeno ocorre no primeiro momento de forma intrafilme e posteriormente intrapartícula. Já o estudo em leito fixo evidenciou o potencial para Pb(II), tendo uma capacidade experimental de adsorção de 64,51 mg.g⁻¹ e quanto ao Cu(II), foi de 21,84 mg.g⁻¹. Os resultados mostraram que folha pode constituir uma alternativa sustentável, eficiente e de baixo custo na remoção dos cátions metálicos Cu(II) e Pb(II) presentes em efluentes. Em perspectivas futuras, os ensaios para encontrar o ponto de equilíbrio nas isotermas e adequações dos modelos matemáticos são indispensáveis para identificar o potencial do adsorvente, o modelo de difusão de partícula ao ser aplicado para identificar como adsorção ocorre e o ensaio de leito fixo para determinar ponto de saturação e quantidade adsorvida de efluente.

Palavras-Chave: Adsorção. Metais tóxicos. Recursos Naturais. *Terminalia catappa* L..

ABSTRACT

As a result of the action on the last species of human nature is increasing exponentially. One of the main reasons is that it contains the disposal of effluent nutrients, which ingredients in sources can carry serious to ecosystems. It is necessary to treat the effluents necessary for the toxic metals released, before the treatment is carried out within the legally contaminated standards. The use of techniques based on the use of adsorption is an alternative that has been increasingly used since a technique reveals the applicability, mainly due to the use of natural adsorbents that have low cost and excellent adsorption resources, from these biases, the treatment processes in addition to pollutants still polluting the waste to nature that can be discarded increasing the damage caused. In this context, this work relates to the study of the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions, using the leaf and fruit of the castanet (*Terminalia catappa* L.). Equilibrium studies were carried out using adsorption isotherms in batch systems. For studies on the use of monoelementary systems containing the two metallic metals in separate solutions. The ethical study was carried out to assess equilibrium times and diffusion mechanisms. The models applied for the study of isotherms were from Langmuir and Freundlich. During the study, the material was already made as its superior results, the identified leaf was improved to the results found in other studies, compared to other ads found in other studies, in front of other ads or superior results, both the leaf and the fruit showed good results, its P value obtained in the isotherm study was 32.13 mg.g⁻¹ for the fruit and 39.96 mg.g⁻¹ for the leaf, for the Cu(II) treatment leaf, were 59,10 mg.g⁻¹ and 101.16 mg.g⁻¹ for fruit and leaf respectively. The equilibrium time was 120 minutes for Pb(II) in the leaf and Cu(II) in the fruit, the time was 120 minutes in the fruit and 90 minutes in the leaf. The kinetic model that best fits the phenomenon was the pseudo-second order. The groups evidenced functional resources by the adsorption process. From the moment the study of the intrafilm and later intraparticulate form occurs. The study capacity showed the potential for Pb(II), with an experimental adsorption potential of 64.51 mg.g⁻¹ and when Cu (II) was made for the fixed bed 21.84 mg.g⁻¹ It can be a sustainable, efficient alternative and low cost in the removal (of metallic II cations) and Pb(II) in effluents. In a prospective perspective, the particularity diffusion model when applied to the fixed bed test to determine the point occurs and is suitable to identify how the advertisement diffusion potential or the particular diffusion model when applied and the fixed bed test to determine point amount and adsorbed effluent.

Keywords: Adsorption. Toxic metals. Natural resources. *Terminalia catappa*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Etapas do processo de adsorção	19
Figura 2:	Ilustração dos componentes do processo de adsorção	20
Figura 3:	Tempo de equilíbrio do íon metálico de Cu(II) a partir do fruto da <i>Terminalia catappa</i> L.	31
Figura 4:	Tempo de equilíbrio do íon metálico de Cu(II) a partir da folha da <i>Terminalia catappa</i> L.	31
Figura 5:	Tempo de equilíbrio do íon metálico de Pb(II) a partir do fruto da <i>Terminalia catappa</i> L.	31
Figura 6:	Tempo de equilíbrio do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da <i>Terminalia catappa</i> L.	31
Figura 7	Comparação do espectro do fruto e da folha <i>T. catappa</i> L.	36
Figura 8:	Estudo de isoterma do íon metálico de Cu(II) a partir do fruto da <i>Terminalia catappa</i> L.	36
Figura 9:	Estudo de isoterma do íon metálico de Cu(II) a partir da folha da <i>Terminalia catappa</i> L.	36
Figura 10:	Estudo de isoterma do íon metálico de Pb(II) a partir do fruto da <i>Terminalia catappa</i> L.	39
Figura 11:	Estudo de isoterma do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da <i>Terminalia catappa</i> L.	39
Figura 12:	Estudo em coluna de leito fixo do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da <i>T. catappa</i> L. do fruto	41
Figura 13:	Estudo em coluna de leito fixo do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da <i>T. catappa</i> L. do fruto	41

LISTA DE TABELAS

Quadro 1:	Modelos teóricos de Ho e Elovich para estudo cinético de equilíbrio de adsorção.	26
Quadro 2:	Modelo de difusão de Weber – Morris	27
Tabela 1:	Valores obtidos dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) sobre <i>Terminalia catappa</i> L.	32
Tabela 2:	Variáveis dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Weber-Morris no processo de adsorção do íon Cu(II) e Pb(II) a partir do fruto e da folha da castanhola, em solução sintética.	34
Tabela 3:	Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Cu(II) sobre o fruto e a folha da <i>T. catappa</i> L., usando o método linear.	37
Tabela 4:	Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Cu(II), utilizando adsorventes naturais de diferentes origens na literatura.	38
Tabela 5:	Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Pb(II) sobre o fruto e a folha da <i>Terminalia catappa</i> L., usando o método linear.	39
Tabela 6:	Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Pb(II), utilizando adsorventes naturais de diferentes origens com outros autores reportados na literatura.	40
Tabela 7:	Resultados operacionais do ensaio em leito fixo utilizando a folha da <i>T. catappa</i> L.	42
Tabela 8:	Comparação da capacidade de adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II) frente a literatura, C_0 (mg L ⁻¹)= concentração inicial; F(ml min ⁻¹)= Fluxo da solução; m(g) = Massa do adsorvente; H(cm)= Altura do leito; q(mg.g ⁻¹)=capacidade de adsorção do adsorvente.	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Objetivo Geral	14
1.2. Objetivos Específicos	14
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1. Efluentes e Legislações	15
2.2. Metais Pesados e Toxicidade.....	16
2.2.1. Cobre	16
2.2.2. Chumbo	17
2.3. A adsorção.....	18
2.4. Tipos de Adsorção	18
2.4.1. O Processo Adsorção.....	19
2.4.2. Área superficial.....	20
2.4.3. Propriedades do adsorvente	20
2.4.4. Propriedades do adsorvato	20
2.4.5. Temperatura	21
2.4.6. Agitação do sistema.....	21
2.4.7. Concentração do adsorvato.....	21
2.4.8. Tempo de contato.....	22
2.5. Cinética de Adsorção	22
2.6. Isotermas de adsorção	23
2.7. Modelos Matemáticos.....	24
2.7.1. Modelo de difusão de Weber – Morris.....	26
2.8. Terminalia catappa L.	27
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1. Coleta e Preparo do Material.....	28
3.2. Reagentes químicos.....	29
3.3. Ensaio em isoterma e cinética.....	29
3.4. Ensaio em coluna de leito fixo	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. Estudo Cinético Pb(II) Cu(II)	30
4.2. Ordem da reação Pb(II) e Cu(II).....	32
4.3. Estudo de difusão de Weber-Morris	33
4.4. Estudo de Infravermelho do fruto e da folha da Terminalia catappa L....	34

4.5. Estudo de Isoterma de Adsorção do Íon Cu(II)	36
4.6. Estudo de Isoterma de Adsorção do Íon Pb(II)	38
4.7. Estudo de Adsorção do Íon Pb(II) e Cu(II) Em Coluna de Leito Fixo	40
5. CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

O consumismo é inerente à própria história do ser humano no mundo, já que é a partir dela que nossa espécie consegue satisfazer as necessidades vitais para sua existência (NETA, 2012). Em contrapartida, a relação de consumo e existência deixou de ser a prioridade para a espécie humana, a mesma passou a servir não apenas para subsistência, sendo também parâmetro para definir a felicidade, autoestima e o bem-estar (FRIAS e LOPES, 2015; NETA, 2012).

Nos últimos anos, por consequência de práticas não sustentáveis, a biosfera vem sofrendo exponencialmente com essas mudanças, de tal forma que todo insumo produzido gera resíduos sólidos, líquidos ou atmosféricos, o que conseqüentemente acaba contaminando os ecossistemas quando esses poluentes não são devidamente tratados e descartados de maneira inapropriada (ZOBOTTO, 2019).

A resolução de nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que complementa e altera a resolução 357/2005 estabelece as condições ideais e padrões de lançamento de efluentes. A referida resolução no capítulo II, seção II, artigo 16 assevera que: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo (...)”.

Quando os padrões estabelecidos pela CONAMA não são respeitados pode-se prejudicar gravemente os ecossistemas já que os íons metálicos presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, visto que esses apresentam toxicidade e são bioacumuláveis (FREITAS; SANTOS, 2017; SOUZA, 2012; SANTANA, 2018).

Atualmente há crescente aumento na conscientização da população global sobre as causas ambientais, principalmente no que condiz ao uso racional dos recursos naturais de forma que seu uso possa atender às necessidades atuais, sem impossibilitar que as próximas gerações também possam fazê-lo, isso, tem feito com que os governantes desenvolvam políticas ambientais, que possam atender rigorosamente ao descarte de metais, em reservas hídricas (VOLESKY, 2001; FENG *et al.*, 2011, MELO *et al.*, 2015).

Os efluentes oriundos de atividades industriais podem contaminar as reservas hídricas por apresentarem abundância em substâncias orgânicas, e inorgânicas podendo ocasionar sérios problemas de saúde e prejudicar a qualidade de vida da população, cita-se, por exemplo: ácidos, hormônios, peróxidos, corantes industriais, sais de cianeto e metais tóxicos

(KEMERICH *et al.*, 2013; RAMOS *et al.*, 2017a). Destaca-se o último citado por apresentar alto potencial de toxicidade além de possuir características bioacumuladoras nos seres vivos (DELBIANCO, 2008). A ocorrência de metais pesados de origem antrópica ou natural nos ecossistemas podem influenciar no funcionamento metabólico dos seres vivos, já que os mesmos podem ser incorporados, ocasionando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, devido às suas elevadas reatividades (SANTANA, 2018).

Os tratamentos voltados para a remoção de metais pesados a partir de degradação biológica ou tratamento físico-químico além de apresentarem alto custo, podem não gerar resultados satisfatórios para a remoção dos metais tóxicos, visto que, essas substâncias oferecem resistência aos tratamentos físico-químicos tradicionais, mesmo após a aplicação desses métodos esses poluentes ainda podem ser identificados na forma de traço nos corpos aquáticos (CHEMP; JURADO; MENDES, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, seu estudo está relacionado com investigação da possibilidade de certos materiais possam ter a capacidade de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TEIXEIRA, 2015; SANTANA, 2018).

A utilização da adsorção como método de tratamento de efluente vem sendo intensamente estudado com o objetivo de reduzir os custos para o tratamento e purificação da água, isso expressa sua importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Diversas pesquisas têm sido propostas para o desenvolvimento de adsorventes que possam ser efetivos no tratamento de efluente. Estudos realizados com compostos tipicamente inorgânicos são usados frequentemente como alternativa para o tratamento de águas residuais, já que apresentam eficiência no poder de adsorção, cita-se: argilas (TEIXEIRA, 2015), lama vermelha (BURKOV; KARAVAN; PINCHUK, 2012), carvão adsorvente (FRANCISCHETTI, 2004), resíduo proveniente das cinzas do carvão (FUNGARO; SILVA, 2002).

Por outro lado, existe uma crescente busca por materiais alternativos que possam ser de baixo custo e estarem em abundância, esses são majoritariamente de âmbito biológico, tais como casca de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) e serragem da madeira Cedrinho (*Erismia uncinatum*) (NASCIMENTO, 2016); folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*) (PEREIRA, 2017); vagens de *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (Fava D'anta) (SANTANA, 2018); borra de café

industrializado e folhas de *Corymbia citriodora* (Eucalipto limão) (RAMOS *et al.*, 2017b) pó da semente de *Azadirachta indica* A. (neem indiano) (COSTA *et al.*, 2020) e algas marinhas (MOREIRA, 2007; HACKBARTH, 2014; SCHNEIDER, 1955).

Tomando como base a *Terminalia catappa* L., conhecida popularmente na região nordeste como “pé de castanhola”, é uma árvore que chegar a 35 metros de altura, essa espécie é típica de regiões tropicais, especula-se que sua origem seja da Nova Guiné ou Índia, a mesma foi introduzida no Brasil como planta ornamental, sendo populariza devido ao seu fruto carnoso e adocicado (RODRIGUES, 2012, SOUZA *et al.*, 2016).

Essa espécie denota diversos estudos já desenvolvidos utilizando partes distintas que teriam sua destinação voltada apenas para o descarte. Inbaraj e Sulochana (2006) utilizaram carvão ativado produzido a partir do fruto para a remoção de mercúrio em solução aquosa; Rao, Anand e Venkateswarlu (2010) constaram a eficiência da folha triturada para a remoção de Cd(II) em meio aquoso; Alves *et al.* (2015) realizaram a remoção em meio aquoso de corantes a partir da produção de carvão ativado oriundo do endocarpo; Pereira (2018) verificou a eficiência do pó das folhas trituradas para a remoção de Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Cu(II) em meio aquoso; Chemp, Jurado e Mendes (2019) utilizaram endocarpo do fruto triturado para a remoção de corantes orgânicos.

Diante do exposto, o presente trabalho buscou constatar o potencial adsorptivo da *T. cattapa* L. através de estudo investigando a viabilidade do processo de adsorção na remoção de íons metálicos Pb(II) e Cu(II) de efluentes sintéticos, utilizando a folha e o fruto dessa espécie a partir de ensaios cinéticos, de equilíbrios e de coluna de leito fixo.

1.1. Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de um adsorvente de baixo custo produzido na forma *in natura*, oriundo das folhas do fruto da *Terminalia cattapa* L. objetivando a remoção de íons metálicos Pb(II) e Cu(II) no tratamento de efluentes sintéticos empregando processos de ensaios cinéticos, de equilíbrios e de coluna de leito fixo.

1.2. Objetivos Específicos

- Mensurar o potencial adsorptivo folha e do fruto a fim de verificar o uso na remoção dos íons Pb(II) e Cu(II) presentes em efluentes.
- Caracterizar o material adsorvente através da espectroscopia na região do infravermelho.

- Estudar o mecanismo de cinética de adsorção do material.
- Realizar ensaios voltados para o equilíbrio de adsorção em sistemas de batelada com soluções monoelementares utilizando o método linear e aplicar os dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.
- Estudar o potencial do adsorvente em coluna de leito fixo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Efluentes e Legislações

O Brasil possui diversos órgãos ambientais que regulamentam as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão, tratamento e lançamento de efluentes em corpos de água receptores.

Um deles é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), criado em 1981, Lei da Política Nacional do Meio Ambiente no 6.938/81. Dentre várias das suas funções, está a de estabelecer o licenciamento de atividades efetiva ou potencialmente poluidoras. Para isso são estabelecidas resoluções que possam nortear as atividades de impactos ambientais. Cita-se as N° 420 de 28 de dezembro de 2009 que se preocupa com os solos que foram quimicamente afetados e sua gestão; 430 de 13 de maio de 2011 que complementa e altera a resolução 357 de 17 de março de 2005 que tratam dentre outras coisas das condições e padrões de lançamento de efluentes.

A referida resolução no capítulo II, seção II, artigo 16 faz a seguinte afirmação: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo (...)”.

Dentre as condições previstas por esta resolução encontram-se aquelas que descrevem as concentrações máximas permitidas para o descarte de metais. Segundo a referida resolução os valores máximos de lançamento para os metais estudados neste trabalho são: (1,0 mg.L⁻¹) para o cobre e (0,5 mg.L⁻¹) para o chumbo.

Em complemento a essas resoluções, o ministério da Saúde (MS) emitiu uma portaria de N° 2914, de 12 de dezembro de 2011, no anexo VII dispõe dos padrões de potabilidade para substância químicas que representam riscos a saúde. Neste documento constam os valores máximos permitidos para os metais estudados neste trabalho, que são 2,0 mg.L⁻¹ para o cobre e 0,01 mg.L⁻¹ para o chumbo.

2.2. Metais Pesados e Toxicidade

A expressão “metal pesado” é bastante difundida em meio acadêmico e social, porém, a mesma não apresenta um conceito bem definido, sendo utilizada comumente para designar metais que tem potencial como poluentes ou de caráter tóxico (RAULINO, 2011). Esses metais tóxicos apresentam características singulares, uma vez que não são degradados ou destruídos por atividade antrópica, exercendo bioacumulação ao longo da cadeia alimentar nos ecossistemas (BAIRD, 2004).

A contaminação do meio ambiente por metais tóxicos quase sempre é resultado de atividades antropogênicas, tais quais: mineração, eletrodeposição, curtumes, baterias, indústrias, atividade agrícola no uso de fertilizantes e agrotóxicos, do descarte de resíduos (SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

O estudo da toxicologia dos metais pesados pode ser conceituado como o estudo dos efeitos tóxicos de metais sobre as funções biológicas dos organismos vivos. Os metais tóxicos com o passar do tempo passam a acumular-se nos componentes ambientais, onde manifestam sua toxicidade de acordo com sua concentração e tipo (BAIRD, 2002; MONTROYA *et al.*, 2013). Geralmente esses efeitos são capciosos de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos.

Os efeitos tóxicos desse poluente podem ser influenciados por diversos fatores, como, o pH e a quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, visto que essas variáveis podem interagir com os metais, causando sua complexação, além disso, recursos naturais no meio podem promover a adsorção desses poluentes limitando assim sua capacidade tóxica em alguns casos (BAIRD, 2004).

2.2.1. Cobre

O cobre é um elemento químico do grupo dos metais de transição, pertencente ao grupo 11 na tabela periódica, seu símbolo é Cu, derivado do latim que significa latim *cuprum*, possui número atômico 29 e massa atômica 63,54 u. (KAPELINSKI, 2020). É o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério calcopirita (CuFeS_2), podendo ser encontrado como sulfetos e carbonatos (GOYER; CLARKSON, 2001; LEE, 1996; ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007).

O cobre é um metal amplamente utilizado em indústrias de eletrodeposição, ligas metálicas e na agricultura como fungicidas, isso culmina em alta contaminação nos

ecossistemas devido à atividade antropogênica (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU; VELAN, 2006).

Os humanos também necessitam desse metal para suas atividades metabólicas, sendo preciso em adultos variar entre 0,9 e 2,2 mg e a ingestão em crianças tem sido estimada em 0,6-0,8 mg/dia (GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008). A falta de cobre na dieta pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos, já a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte (LEMOS *et al.*, 2008).

2.2.2. Chumbo

O chumbo elemento químico de número atômico 82 e massa atômica 207,2 u., pouco abundante na natureza, pode ser encontrado a partir de sulfetos de minérios, devido às suas características como maciez, maleabilidade, baixo ponto de fusão e alta densidade (11,34 g cm⁻³), o chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria para a composição de plásticos, pigmentos, acumuladores de energia, soldas e materiais de construção (FERREIRA, 2014; KAPELINSKI, 2020).

No ano de 1981 o chumbo era o quinto elemento químico no ranking mundial da produção de metais, perdendo apenas para o Fe, Cu, Al e Zn (VAZ *et al.*, 1998). Sua utilização como aditivo na gasolina foi uma das principais fontes de contaminação antrópica, a partir de 1970 foi descontinuada nos Estados Unidos e em 1990 no Brasil e Canadá (RAULINO, 2016).

Outra importante fonte de contaminação por chumbo é a tinta domiciliar, ou seja, aquela usada em acabamentos de residências, principalmente para interiores, enquanto na Europa, o uso de chumbo em tintas para essa finalidade foi banido em 1927, nos Estados Unidos isso só aconteceu em 1971, em 2008, o Brasil promulgou a lei Nº 11.762 que determina o limite máximo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil, escolar, vernizes e materiais similares (BRASIL, 2008; SPIRO; STIGLIANI, 2009; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2014).

Ao entrar em contato com o organismo, o íon Pb(II) vão se depositando gradualmente nos ossos devido à similaridade com o íon Ca(II), podendo ficar acumulados por 20 a 30 anos (RAULINO, 2016). Com o passar do tempo, ele se redissolve devido ao desgaste ósseo produzindo efeitos tóxicos ao se ligar à proteínas interferindo em suas funções essenciais, em vários estudos foi associado a prejuízos no crescimento, audição e desenvolvimento mental infantil, os sintomas podem variar desde desconforto intestinal, fortes dores abdominais,

diarreia, perda de apetite, náuseas, vômitos, câibras e em casos mais severos, pode levar a óbito (SPIRO; STIGLIANI, 2009; GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008).

2.3. A adsorção

Adsorção é um processo que apresenta alta eficiência na remoção de potenciais contaminantes, principalmente em meio aquoso, o setor industrial emprega essa técnica em seus efluentes a fim de reduzir ou até mesmo não existir contaminantes nos líquidos que são lançados no ambiente (MOREIRA, 2007).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em acumular química ou fisicamente, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes dessas soluções (TEIXEIRA, 2015, SANTANA, 2018).

Este fenômeno é explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, isso proporciona aumento de energia, já que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção, devido à redução da tensão superficial através da captura de substâncias extrínsecas, sendo esta a razão de os adsorventes serem, geralmente, partículas sólidas porosas (NASCIMENTO *et al.*, 2014, RAULINO 2016). A poluente que é retido na superfície do material é chamado de *adsorvato* ou *adsorbato* e a material utilizado para o tratamento é denominado *adsorvente* ou *adsorbente* (COONEY, 1999; RAULINO, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O contato da espécie química com a superfície do adsorvente sugere a existência de uma força de atração que promove a fixação do adsorvente sobre o adsorvato. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das espécies (iônicas ou neutras).

2.4. Tipos de Adsorção

De acordo com a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada de acordo com sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (RUTHVEN, 1984).

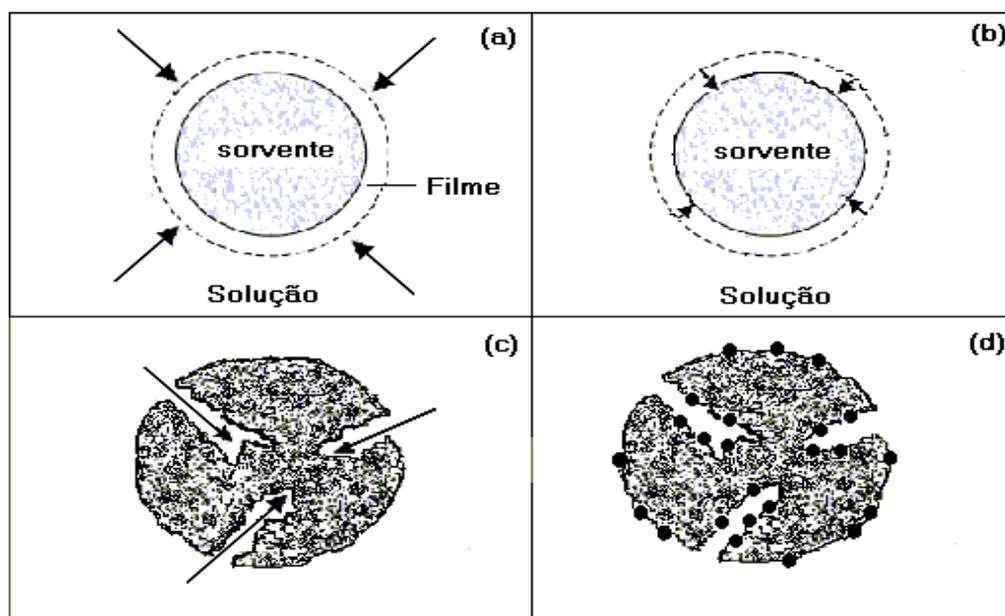
No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Este tipo de adsorção

é rápida e reversível (SILVA, 2016; FOUST *et al.*, 1982). Salienta-se que como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química, criando novas ligações químicas, com força maior que a fissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.1. O Processo Adsorativo

O processo de adsorção de um sistema sólido-líquido é descrito em quatro etapas limitantes conforme exemplificado na figura 1: (a) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros, também conhecida como difusão intrapartícula; (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção (AKSU; ISOGLU, 2005; XIANGLIANG; JIANLONG; DAOYONG, 2005; KALAVANTHY *et al.*, 2005; MONTANHER; OLIVEIRA; ROLLEMBERG, 2007).

Figura 1: Etapas do processo de adsorção.

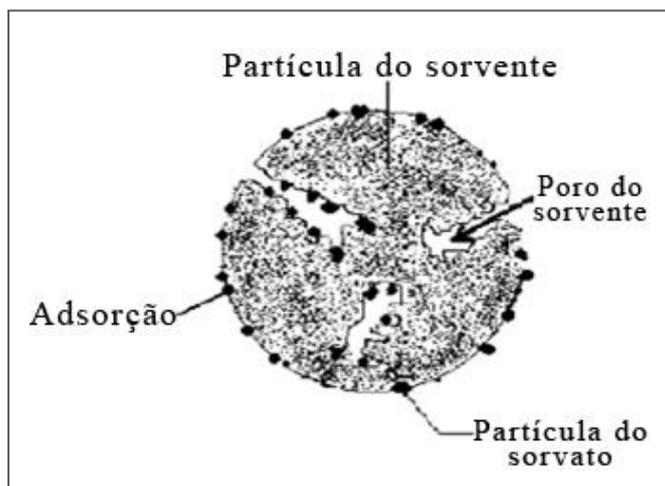


Fonte: Montanher; Oliveira; Rollemberg, (2007)

Schwanke (2003) em seus ensaios confirmou que a atração entre as moléculas a serem adsorvidas e o adsorvente tem sua origem relacionada ao desequilíbrio das forças superficiais que existem no sólido, as quais formam um campo de força ao redor da superfície atraindo as

moléculas de adsorvatos. A figura 2 expressa como os componentes envolvidos no processo de adsorção interagem.

Figura 2: Ilustração dos componentes do processo de adsorção.



Fonte: Montanher; Oliveira; Rollemberg, (2007)

2.4.2. Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

2.4.3. Propriedades do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005).

2.4.4. Propriedades do adsorvato

O tamanho da espécie influencia diretamente a velocidade com a qual o processo de adsorção ocorre, visto que, é dependente do transporte intraparticular, a polaridade do adsorvato, por sua vez, determina se o mesmo terá mais afinidade com o solvente ou adsorvente (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares, entre eles as hidroxilas, carboxílicos e aminas que são comuns em materiais lignocelulósicos (SANTANA, 2018). Esses grupos

apresentam afinidade por metais bastante estudadas, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH; HANFIAH, 2008).

2.4.5. Temperatura

A temperatura pode influenciar a constante de velocidade de adsorção. A elevação na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, assim como a redução na temperatura pode reduzir essas mesmas variáveis (JIMENEZ; DAL; CARVALHO, 2004).

Um aumento da temperatura pode produzir uma dilatação ou desobstrução nos poros do adsorvente, facilitando a entrada de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006). A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005).

2.4.6. Agitação do sistema

A agitação é um fator que pode influenciar a quantidade adsorvida em um determinado material de modo que, segundo El-Geundi (1991) e Mckay (1980; 1982), ao ser aumentado a velocidade de agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido, pode reduzir a resistência da camada periférica que cerca a partícula de adsorvente além de um possível aumento na mobilidade do sistema, porém, ao ser feito de forma muito acentuada, pode condicionar o adsorvente a não ter o tempo de contato adequado com a amostra para que a adsorção seja feita.

Desta forma, a taxa de agitação deve ser suficiente para garantir que todos os sítios de ligação estejam disponíveis para a adsorção do metal. Já em velocidades muito altas ou muito baixas há diminuição na remoção de metais, pois não permite tempo adequado para que os íons possam ser adsorvidos (ANWAR *et al.*, 2010).

2.4.7. Concentração do adsorvato

Ao aumentar a concentração inicial (C_0) do íon metálico, o equilíbrio é deslocado favorecendo a retenção do mesmo no adsorvente e, portanto, o valor da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (q_e) aumenta. Em determinado valor de C_0 , não haverá sítios ativos suficientes no material adsorvente para a adsorção de

mais íons metálicos, o adsorvente passa a ser então um fator limitante e os valores de q_e permanecem inalterados mesmo ao ser aumentado os íons na solução (MONTANHER, 2009).

A eficiência de remoção dos íons pelo biossorvente é reduzida quando se aumenta a presença dos íons metálicos, utilizando a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (FOUST *et al.*, 1982; VOLESKY, 1990; SEKHAR *et al.*, 2003).

Montanher (2009) assevera que ao realizar tratamento de um efluente que contenha metais tóxicos, a concentração em equilíbrio (q_e) é o parâmetro mais relevante, sendo determinante na possibilidade ou não de descarte desse efluente.

2.4.8. Tempo de contato

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato remanescente na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do mesmo entrando em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo desorvida (MONTEIRO, 2009). Esse momento na adsorção é definido como tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais (ÖZACAR; SENGIL, 2003). O tempo de equilíbrio é quem determina as condições experimentais necessárias para a obtenção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos (ALEXANDER; POOTS; MCKAY, 1978).

Estudos realizados com materiais alternativos ilustram o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio demonstrando que o material utilizado influencia fortemente no comportamento cinético do processo. A adsorção de Cd(II) em folhas trituradas da mesma espécie tiveram tempo de equilíbrio de 40 min (RAO; ANAND; VENKATESWARLU, 2010). Já Gardea-Torresdey *et al.* (2002), ao estudarem o comportamento de adsorção de Pb(II) em biomassa de lúpulo (*Humulus lupulus*), perceberam que a adsorção atingiu o máximo logo aos 5 min de contato. Pereira (2018) em seus ensaios identificou ponto de equilíbrio em 50 min para a castanhola nos metais Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Cu(II).

2.5. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção permite avaliar o quanto de soluto foi removido da solução em um determinado tempo e identificar o tipo de mecanismo que controla o processo de adsorção para determinadas condições experimentais. Este tempo é necessário para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como

adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos. Inicialmente é importante calcular a quantidade adsorvida por massa (01), com base nela, os ensaios podem proceder no decorrer dos testes.

$$(01) \quad q_t = \frac{(C_o - C_e).V}{m}$$

Onde:

q_t : Quantidade adsorvida por massa de adsorvente em função do tempo

C_o : Concentrações inicial do metal na alíquota;

C_e : Concentrações final do metal na alíquota;

V : Volume da solução;

m : massa do adsorvente.

No estudo cinético foi utilizado, para interpretar os dados experimentais, os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), a equação de Elovich, proposta por Roginsky e Zeldovich (1934) e o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963).

2.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração na fase líquida em uma determinada temperatura. As curvas assim obtidas são as isotermas e podem se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção. Tais curvas são de fundamental importância para descrever e modelar o processo de adsorção. Muitos modelos matemáticos têm sido usados para estudar o comportamento das isotermas de adsorção. O que se tem buscado é que estes modelos mostrem uma simplicidade associado a uma boa aplicabilidade (MALEK; FAROOQ, 1996).

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (ADAMSON; GAST, 1997).

As isotermas de adsorção são específicas e são interpretadas de modo a avaliar a eficiência do adsorvente na remoção de metais presentes em águas. Os dados experimentais

de adsorção do sistema adsorvente /metais podem ser interpretados em termos de equações matemáticas aplicadas à adsorção. Tais equações permitem a formulação de hipóteses a respeito do caráter da adsorção. Dessa forma, os dados experimentais ajustados e comparados aos modelos teóricos promovem uma interação contínua entre teoria e experimentos laboratoriais (DABROWSKI, 2011).

A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Existem diversos tipos de modelos de adsorção tais como: Langmuir e Freundlich.

2.7. Modelos Matemáticos

O modelo mais simples foi desenvolvido por Langmuir (1918) e é o mais utilizado para descrever fenômenos de adsorção. Tal modelo parte de pressupostos de idealidade do sistema. Este considera as seguintes hipóteses:

- Adsorção ocorre em monocamada;
- Todos os sítios são equivalentes e a adsorção é uniforme;
- A adsorção de uma espécie num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados;

O modelo de Langmuir considera que toda a superfície do adsorvente se apresenta de forma bastante homogênea e que não há interações entre as espécies adsorvidas além de que um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto. A equação 02 representa o modelo de Langmuir:

$$Q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 02$$

Onde Q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C_e a concentração da espécie no equilíbrio, $q_{\text{máx}}$ e K_L são constantes. K_L (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto; $q_{\text{máx}}$ é a constante que representa capacidade máxima de adsorção do adsorvente. A partir dos dados experimentais é possível calcular os parâmetros K_L e $q_{\text{máx}}$ empregando tanto métodos de regressão linear como o não linear.

Para que se possa usar o método de regressão linear é necessário que os modelos possam ser apresentados a partir de equações lineares. O modelo de Langmuir pode ser linearizado de algumas formas diferentes (NETO, 2012).

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade na sua superfície. Segundo Suzuki (1990), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A equação não linear é dada pela equação 03.

$$q = K_f.(C_e)^{1/n} \quad 03$$

A sua forma linearizada assume a seguinte forma (equação 04):

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad 04$$

Os parâmetros K_f e n são a constante de Freundlich e o coeficiente de afinidade, respectivamente. Na forma linear podem ser determinados através dos coeficientes linear e angular respectivamente. As derivações dos parâmetros (K_F e n) de Freundlich foram estudadas por SPOSITO (1980), que observou uma relação qualitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides dos solos. De acordo com o autor, quando $n=1$, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando $n > 1$, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Quanto maior o valor de n , maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

A constante K_F (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n}) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e n indica se o processo é ou não favorável, valores de n no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção. Quando n assume valor negativo indica que o solvente tem mais afinidade pelo adsorvente que o adsorvato. Valores de n entre 0 e 1 indicam que a adsorção não é favorável.

O estudo cinético é de fundamental importância para a construção de projetos de sistemas de adsorção. Tais estudos propõem elucidar os mecanismos envolvidos nos processos adsorptivos. Parâmetros como tempo de equilíbrio, taxa de adsorção inicial, taxas de dessorção, são importantes quando se pretende definir as melhores condições de operação dos reatores. Além disso, tais parâmetros permitem otimizar o tempo de operação e por consequência minimizar os custos operacionais.

Os modelos cinéticos que serão utilizados neste trabalho são as equações de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1998), equação 04 e 05, e a equação de Elovich, equação 06 e 07, proposta por ROGINSKY e ZELDOVICH (1934). As equações lineares destes dois modelos estão apresentadas no quadro 1.

Quadro 1: Modelos teóricos de Ho e Elovich para estudo cinético de equilíbrio de adsorção.

MODELO TEÓRICO	EQUAÇÕES	REFERÊNCIAS
Modelo de pseudo-segunda ordem de Ho	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (04) \text{ Forma não linear}$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (05) \text{ Forma linear}$	HO e Mckay, (1999)
Equação de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (06) \text{ Forma não linear}$ $q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha/\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (07) \text{ Forma linear}$	Roginsky e Zeldovich, (1934)

Fonte: Neto, 2012.

Onde para a equação de Ho temos:

K_2 - constante de velocidade;

q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) no tempo de equilíbrio;

q_t - a quantidade de metal sorvido por quantidade de adsorvente utilizada no tempo t;

t = tempo.

E para equação de Elovich

α - é a taxa de adsorção inicial (mg.g⁻¹.min⁻¹);

β - constante de dessorção (mg.g⁻¹);

t = tempo.

2.7.1. Modelo de difusão de Weber – Morris

No modelo de difusão intrapartícula a cinética de adsorção é controlada por vários fatores incluindo os seguintes: transferência de massa da solução para a superfície do filme ao redor da partícula; difusão de massa do filme para a superfície do adsorvente; difusão de massa da superfície para os poros;

De acordo com a equação de Weber-Morris, os valores de k_d (mg.g.min^{-1/2}) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t vs $t^{1/2}$, respectivamente. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (DIZGE, *et al.*, 2008).

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (08)$$

Onde q_t é a quantidade de do adsorvato adsorvida (mg.g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação e C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

De acordo com a equação de Weber-Morris, os valores de k_d ($\text{mg.g.min}^{-1/2}$) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t vs $t^{1/2}$, respectivamente. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (DIZGE, *et al.*, 2008).

Uma vez determinado a constante de difusão k_d é possível determinar o coeficiente de difusão D ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) através da seguinte Equação (Quadro 2):

Quadro 2: Modelo de difusão de Weber – Morris

MODELO TEÓRICO	EQUAÇÕES	REFERÊNCIAS
Modelo de difusão de Weber – Morris	$k_d = \left(\frac{3q_e}{d}\right) \sqrt{\frac{D}{\pi}}$	Dizge, <i>et al.</i> (2008)

Onde:

k_d - constante de difusão;

q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa (mg.g^{-1}) no tempo de equilíbrio;

D – coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)

d = diâmetro médio das partículas (cm)

2.8. *Terminalia catappa* L.

A *Terminalia catappa* L. é uma espécie que pertencente à família Combretaceae, é conhecida por diversos nomes, entre eles: castanholeira, chapéu-de-sol e mais popularmente na região nordeste como pé de castanhola. É uma planta nativa da Índia, com altura variando entre 25 e 35 metros (SOUZA *et al.*, 2016) as espécies do gênero *Terminalia* são amplamente distribuídas em regiões tropicais e subtropicais (COLLINS; PILOTTI; WALLIS, 1992).

A castanhola foi introduzida no Brasil inicialmente com o objetivo ornamental, devido a sua sombra e robustez, posteriormente, foi sendo popularizada devido ao seu fruto adocicado e carnoso (SOUZA *et al.*, 2016).

Seu período de troca de folhagem acontece ao menos duas vezes ao ano, durante os períodos de ausência de chuvas, as flores e frutos acontecem anualmente (THOMSON; EVANS, 2006). As folhas dessa espécie são de tamanho considerável, com formato oval e coloração verde, durante a estação de outono suas folhas vão passando para as cores amarelas e vermelhas, até caírem no chão, sendo esse o motivo de sua utilização ornamental (DE PAULA, 2008). Elas também possuem propriedades antioxidantes (LIN *et al.*, 1997; CHEN *et al.*, 2000), analgésicas, antibacterianas, antivirais, anti-inflamatórios, fungicidas, cardiovasculares e antitumorais (PATROCKA, 2003).

Já o seu fruto apresenta um pericarpo que é um tecido delgado, pouco esponjoso e de cor vinácea, também apresenta um mesocarpo, sendo este de aspecto carnoso, esponjoso e fibroso, central ao fruto, pode ser identificado à semente, que é o embrião responsável pela sua reprodução (IVANI *et al.*, 2008).

Por se tratar de material de baixo custo e amplamente difundido ao redor das regiões, esse material já foi testado por alguns autores como bioadsorvente. Entre eles estão: remoção metais tóxicos (INBARAJ; SULOCHANA, 2006; ARIVOLI *et al.*, 2009; RAO; ANAND; VENKATESWARLU, 2010; NOPITASARI; LINGGAWATI; MUHDARINA, 2014; DOMIRUDDIN; RAHMALIA; SHOFIYANI, 2018; PEREIRA, 2018); remoção de corantes (VENKATRAMAN *et al.*, 2011; NANDHAKUMAR *et al.*, 2015a; NANDHAKUMAR *et al.*, 2015b; YULLY; MUHDARINA; NURHAYATI, 2015; ALVES *et al.*, 2015; SUKARTA; LUSIANI, 2016; CHEMA; JURADO; MENDES, 2019; LESTARI, 2020; CHEMA; JURADO; MENDES, 2021); remoção de medicamentos (SUNSANDEEA *et al.*, 2020).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta e Preparo do Material

O material biológico foi coletado no município do Crato-CE, em localização geográfica -7.235003 de latitude e -39.423417 de longitude. Foi utilizado 1 quilo de quantidade amostral, tanto para a folha, como para o fruto. Após a coleta, as folhas e frutos foram expostos à temperatura ambiente de 32°C durante 48 horas. O objetivo dessa exposição é foi à retirada completa da água presente nas mesmas.

Após a exposição solar, o fruto teve sua semente removida e o interior passou pelo processo de lavagem em água destilada. As folhas tiveram pequenos detritos e fungos removidos manualmente com pincel e água destilada. Ambos então foram expostos para secagem ao sol, em temperatura ambiente de 32°C por 48 horas. Esse primeiro momento objetivou a remoção de possíveis impurezas que poderiam interferir no experimento. Em um segundo momento todo o material foi triturado através de uma forrageira, pesado e armazenado. Lavado em água destilada novamente e exposta para secar na mesma condição anterior durante dois dias. Por fim, o material foi fracionado em diferentes granulometrias, ao final das etapas, foi selecionada a 0,116 mm em quantidade de 150 g tanto do fruto quanto da folha para o presente estudo.

3.2.Reagentes químicos

Os reagentes sulfato de cobre (II) e nitrato de chumbo (II) foram utilizados para a preparação dos efluentes sintéticos. O acetato de sódio e ácido acético foram utilizados no preparo da solução tampão de pH=4,5. Todos os reagentes usados neste trabalho possuem grau analítico e a água empregada na preparação das soluções foi do tipo destilada.

3.3.Ensaio em isoterma e cinética

Os ensaios de isoterma de adsorção foram realizados com base na metodologia utilizada por Santana (2018) e Costa *et al.* (2020) no qual o sistema foi monoelementar, o estudo de equilíbrio por adsorção em batelada foi conduzido com agitação em banho metabólico utilizando 0,05 g do adsorvente que ficará em contato com 10 mL da solução do metal em frasco Erlenmeyer de 250 mL. Para o estudo de adsorção do íon Pb(II) e Cu(II), ocorreu a preparação das soluções de concentrações com intervalos de 5 a 500 mg.L⁻¹, além de pH constante de 4,5 e rotação de 150 rpm a 25°C. Após o término, o material foi filtrado para a remoção do sobrenadante e acondicionado para análise.

Ainda com base nos mesmos autores, o estudo cinético decorreu de agitação em banho metabólico de 0,05 g do adsorvente em contato com 10 mL da solução do metal em Erlenmeyer de 250 mL com concentrações monoelementares de Pb(II) e Cu(II), a concentração para esse teste ficou fixada em 60,62 ppm (partes por milhão) para cobre e 55,55 ppm para chumbo, sendo variado apenas o tempo de contato em escala de 1, 2, 4, 8, 15, 30, 45, 60, 120, 180 min. Todas as amostras ficaram submetidas às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, pH 4,5 em tampão acético a 25°C. Ao final das etapas laboratoriais, foram feitas as análises para confrontar ordem de reação, tipo de difusão em

qual modelo matemático se enquadra melhor e capacidade máxima de adsorção. Por fim, as amostras acondicionadas e rotuladas para análise residual por espectrofotometria de absorção atômica.

3.4. Ensaio em coluna de leito fixo

O sistema experimental foi feito de acordo com a metodologia de Santana (2018) e Costa *et al.* (2020), o mesmo consistiu em uma coluna de vidro de 40 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno preenchida com uma massa de 5 g do adsorvente em altura de 9cm em granulometria 0,146 mm, o tamanho do grão foi levemente maior que os demais testes devido ao entupimento que uma granulometria menor causaria nesse ensaio. Para os testes, foram utilizados apenas a folha, visto que a mesma foi quem apresentou melhor desempenho tanto nos ensaios de cinética, como em isoterma. Após a coluna ser montada, a mesma passou pelo processo de percolação com soluções sintéticas monoelementares em concentrações de 260,00 ppm para Cu(II) e 413,50 ppm para Pb(II), diluídas em tampão acetato de pH=4,5 para todos os ensaios laboratoriais, a 25°C podendo ser aumentado as concentrações caso não ocorra a saturação da coluna com esse valor. A vazão foi constante em 2,0 mL/min. Cada solução foi bombeada em fluxo descendente, através de uma bomba peristáltica. As alíquotas foram coletadas a cada 20 mL até chegar ao ponto de exaustão da coluna. Por fim, as amostras foram acondicionadas e rotuladas para análise residual por espectrofotometria de absorção atômica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo Cinético Pb(II) Cu(II)

A partir dos ensaios no estudo de cinética de equilíbrio do íon metálico de Cu(II), identificou-se que o ponto de equilíbrio para o fruto foi de 90 min e para a folha de 60 (Figura 3 e 4). Ao comparar o fruto e a folha para o tratamento do mesmo poluente nas mesmas condições de operacionais, constatou-se que para o Cu(II), a folha teve melhor desempenho, quando comparado ao fruto nas mesmas condições de processamento para estudo de cinética de adsorção.

Figura 3: tempo de equilíbrio do íon metálico de Cu(II) a partir do fruto da *Terminalia catappa* L.

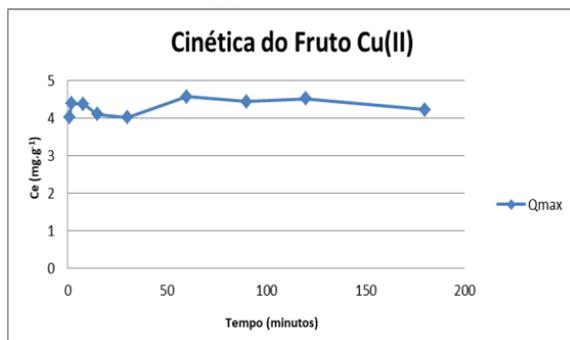
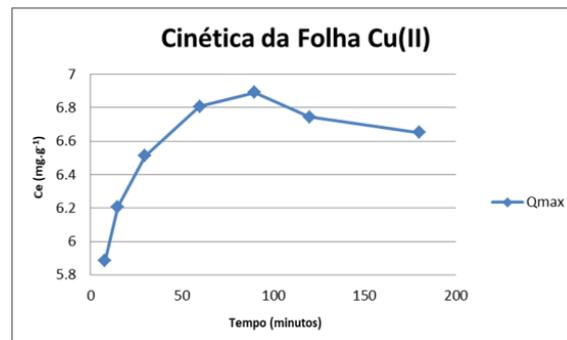


Figura 4: tempo de equilíbrio do íon metálico de Cu(II) a partir da folha da *Terminalia catappa* L.



Fonte: o autor (2022)

A partir dos ensaios no estudo de cinética de equilíbrio do íon metálico de Pb(II), identificou-se que o ponto de equilíbrio para o fruto e a folha foi em 120 min (Figura 5 e 6). Ao comparar o fruto e a folha, confirma-se que a folha obteve maior desempenho para estudo de cinética de adsorção no tratamento de íons metálicos de Pb(II) nas mesmas condições de operacionais.

Figura 5: tempo de equilíbrio do íon metálico de Pb(II) a partir do fruto da *T. catappa* L.

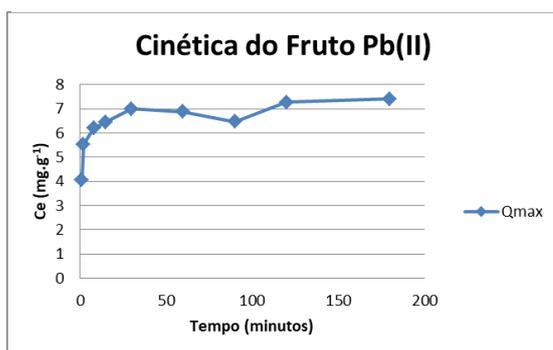
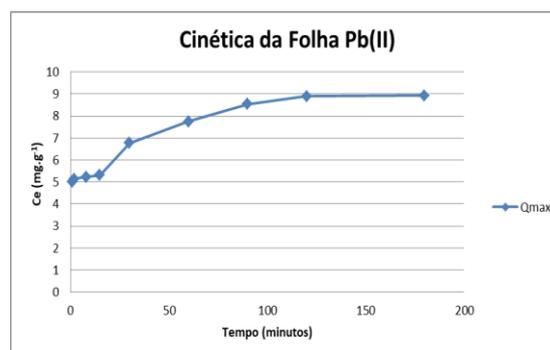


Figura 6: tempo de equilíbrio do íon metálico de Pb(II) a partir do folha da *T. catappa* L.



Fonte: o autor (2022)

Quando feito o paralelo utilizando o fruto e a folha no ensaio cinético para comparar o seu potencial de tratamento de efluente contaminado com Cu(II) e Pb(II), é expressiva a diferença em quantidade removida em ambos os casos, sendo o Pb(II) o poluente que respondeu melhor ao tratamento adsorptivo.

Arivoli *et al.*, (2009) utilizaram a folha da castanhola como adsorvente de Cu(II), o tratamento químico aplicado foi transformação em carvão ativado, atingindo o ponto de equilíbrio em 40 minutos. Pereira (2018) utilizou a folha da castanhola triturada e os ensaios

foram realizados utilizando o Cu(II) e Pb(II). O ponto de equilíbrio para o estudo foi de 50 minutos.

O fruto por sua vez não foi testado envolvendo esses metais Cu(II) e Pb(II), mas utilizado principalmente para a remoção de corantes, realizando a sua transformação em carvão ativado, em tempo variável, indo de 40 min a 360 min. Apenas Inbaraj e Sulochana, (2006) realizou ensaios utilizando o fruto, também na forma de carvão ativado, para a remoção de Hg(II), atingindo o equilíbrio em 720 min.

4.2. Ordem da reação Pb(II) e Cu(II)

De acordo com os valores de R^2 obtidos para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é possível observar que este representa de maneira satisfatória os dados experimentais obtidos. Os valores das constantes obtidas utilizando os dois modelos lineares estão na tabela 1. Ao ser observado os valores de R^2 consideravelmente próximos de 1, esses valores sugerem que o este modelo linear é mais adequado para os dados obtidos, sendo assim o parâmetro da constante de primeira ordem k_1 (min^{-1}) não foi verificado.

Tabela 1: valores obtidos dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) sobre a *T. catappa* L.

Modelo	Espécie metálica	R^2	k_1 (min^{-1})
PPO - Fruto	Cu^{+2}	0,0324	-
	Pb^{+2}	0,2084	-
PPO - Folha	Cu^{+2}	0,0324	-
	Pb^{+2}	0,4914	-
Modelo	Espécie metálica	R^2	K_2 ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
PSO - Fruto	Cu^{+2}	0,9999	131,37
	Pb^{+2}	0,9963	334,58
PSO - Folha	Cu^{+2}	0,9999	131,37
	Pb^{+2}	0,9959	140,43

Fonte: o autor (2022)

Pereira (2018), ao utilizar a folha da castanhola para o tratamento de Pb (II) e Cu(II) também identificou o mesmo padrão na ordem da reação, estabelecendo o modelo de pseudo-segunda ordem para esses poluentes. Arivoli *et al.* (2009) ao transformar a folha em carvão

ativado para os estudos de adsorção de Cu(II) identificou o modelo de pseudo-primeira ordem.

Estudos envolvendo a adsorção do fruto para ensaios de ordem da reação com Cu(II) e Pb(II) não foram encontrados na literatura, em paralelo a esses ensaios, Inbaraj e Sulochana (2006) ao tratar Hg(II) utilizando o fruto na forma de carvão ativado também identificou o comportamento do adsorvente como sendo de pseudo-segunda ordem.

4.3. Estudo de difusão de Weber-Morris

Para se obter informações sobre os mecanismos que afetam a cinética de adsorção do íon Pb(II), os resultados cinéticos experimentais foram aplicados ao modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber-Morris.

A tabela 2 mostra as etapas envolvidas na adsorção do íon Pb(II) e Cu(II) e os valores dos parâmetros para as etapas 1 e 2 da folha e do fruto da *T. cattapa* L. Verifica-se que na etapa 1, para o intervalo de tempo de 1 - 15 minutos, predominou a difusão intrafilme, pois na etapa 1 observa-se que o coeficiente linear (C-1) é diferente de zero o que sugere que a etapa que controla a adsorção é uma difusão intrafilme com uma espessura de filme igual a 4,2698 mg.g⁻¹ para o fruto no tratamento de Pb (II), 5,161 mg.g⁻¹ para a folha no tratamento de Pb(II), 7,5557 mg.g⁻¹ para o fruto no tratamento de Cu(II) e 3,8585 mg.g⁻¹ para a folha no tratamento de Cu(II).

A constante de difusão (kd-1) para essa etapa é de 0,6633 mg.g⁻¹.min⁻¹ para o fruto no tratamento de Pb(II), 0,064 mg.g⁻¹.min⁻¹ para folha no tratamento de Pb(II), 0,3778 mg.g⁻¹.min⁻¹ para o fruto no tratamento de Cu(II) e 0,1335mg.g⁻¹.min⁻¹ para folha no tratamento de Cu(II). Na etapa 2, de 30 a 180 minutos, observa-se uma redução na constante de difusão (kd-2) cujo valor encontrado 0,06 mg.g⁻¹.min⁻¹ para o fruto no tratamento de Pb(II), 0,0123 mg.g⁻¹.min⁻¹ para o fruto no tratamento de Cu(II) e 0,0248 mg.g⁻¹.min⁻¹ para folha no tratamento de Cu(II), apenas a folha no tratamento de Pb(II) teve um aumento nessa constante, passando para 0,2851 mg.g⁻¹.min⁻¹, o tamanho do filme em todos também teve aumento em todos, indicando que a medida que o adsorvente fica em contato com o poluente, o adsorvente passa a ter mais dificuldade para remover o mesmo. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio.

Já o valor do coeficiente de difusão na etapa C-1 diminui na etapa C-2 para o fruto no tratamento de Pb(II) e Cu(II) e a folha no tratamento de Pb(II), porém, a folha também tem

aumento no seu coeficiente para o tratamento de Cu(II), isso se deve ao fato dos diferentes mecanismos que atuam em cada etapa. Com isso, em quanto às etapas iniciais a difusão intrafilme é predominante, nas etapas subsequentes, depois de determinados tempos de contato, a difusão intrapartícula começa a concorrer, ressalvado a folha para o tratamento de Cu(II) que o processo ocorre de maneira inversa. Em comparação aos valores de kd-1 e kd-2 em relação a eficiência do fruto frente a folha, é possível afirmar que o fruto apresenta sua menor capacidade de tratamento para o Cu(II) e o Pb(II) em virtude dos seus valores inferiores dessas variáveis.

De acordo com Melo *et al.* (2014), a adsorção entre materiais lignocelulósicos e metais envolvem processos de coordenação do íon metálico pelos oxigênios e outros sítios presentes na superfície do metal. Ainda segundo o autor, a cinética de adsorção é inicialmente rápida, pois o processo de adsorção se dá predominantemente no filme líquido externo, seguida então de uma etapa mais lenta nos poros do material. Rápidas cinéticas de adsorção indicam que o processo é controlado por interações químicas ao invés da difusão.

Tabela 2: Variáveis dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Weber-Morris no processo de adsorção do íon Cu(II) e Pb(II) a partir do fruto e da folha da castanhola, em solução sintética.

Variáveis	Pb (II) - Fruto	Pb (II) - Folha	Cu (II) - Fruto	Cu (II) - Folha
C-1 (mg.g ⁻¹)	4,2698	5,161	7,5557	3,8585
kd-1 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,6633	0,064	0,3778	0,1335
D-1 (cm ² .min ⁻¹)	5,68x10 ⁻⁷	3,76x10 ⁻⁸	3,20x10 ⁻⁷	2,99x10 ⁻⁷
C-2 (mg.g ⁻¹)	6,4375	5,4889	6,6055	4,255
kd-2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,06	0,2851	0,0123	0,0248
D-2 (cm ² .min ⁻¹)	5,13x10 ⁻⁸	1,67x10 ⁻⁷	1,04x10 ⁻⁸	5,56x10 ⁻⁸

Fonte: o autor (2022)

4.4. Estudo de Infravermelho do fruto e da folha da *Terminalia catappa* L.

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite obter informações sobre os grupos funcionais o que auxilia na compreensão do material lignocelulósico. Essa técnica permitiu observar a composição superficial do adsorvente da folha e do fruto da *T. catappa* L. A Figura 7 mostra o comportamento espectral dos materiais estudados.

Em geral as posições das bandas e suas correspondentes atribuições se apresentaram de acordo com a literatura (MELO *et al.*, 2014; BARRETO *et al.*, 2011) para materiais lignocelulósicos. Segundo HO *et al.*, (2006) as bandas são

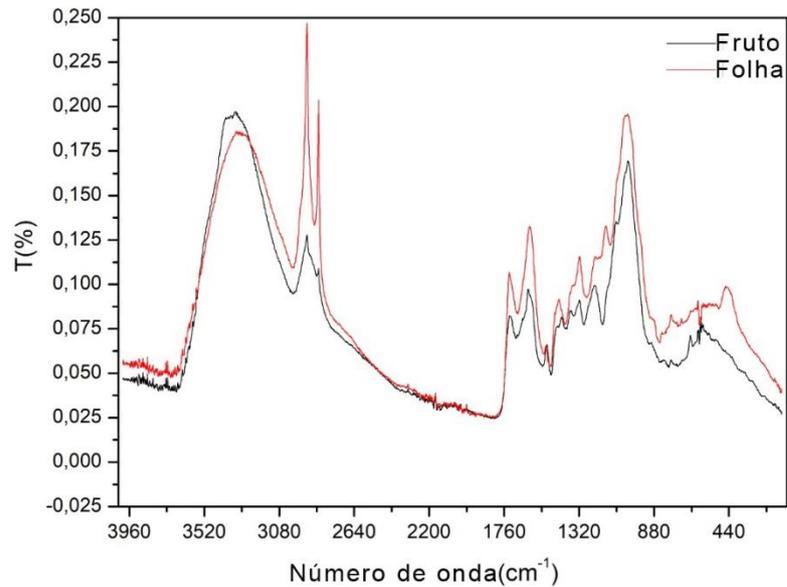
influenciadas pelas transformações relacionadas a mudanças de ligações intra e intermoleculares.

Na figura 7, a banda larga na faixa de 3100-3700 cm^{-1} é atribuída à vibração axial dos grupos hidroxila das moléculas de celulose, hemicelulose, lignina, carboidratos, ácidos graxos, proteínas, rutina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2011; HAN *et al.*, 2010). Observa-se que a banda em 2920 cm^{-1} é referente a vibração do C-H na celulose e hemiceluloses. O pico em 2929 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007). Os picos em 1656 a 1421 cm^{-1} podem ser atribuídos a ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, assim como a banda em 1234 cm^{-1} pode estar associado ao C-O em fenóis (HAN *et al.*, 2010).

A banda em 1058 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina (PASCOAL *et al.*, 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO *et al.*, 2008). Estiramento axial de C=O de ácido carboxílico ou de éster da estrutura da lignina e hemicelulose podem ser observados no espectro de infravermelho pela presença de uma banda entre 1.730 - 1.740 cm^{-1} . A banda em 1645-1647 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento dos grupos carbonila da lignina, as bandas 1.512 - 1510 cm^{-1} estão relacionados às vibrações do anel aromático (grupos C-H) de ligninas. As bandas em 1032- 1045 cm^{-1} são referentes à ligação C-O em C_6 da celulose (HO *et al.*, 2006).

Os resíduos vegetais são constituídos basicamente por macromoléculas como por exemplo, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas as quais possuem sítios adsorptivos como os grupos carbonilas, carboxilas, amins e hidroxilas, os quais possuem a habilidade de adsorverem os metais por processos de troca iônica ou de complexação (TARLEY; ARRUDA, 2003) e assim, a ligação existente entre os sítios da folha e do fruto da castanhola e os íons Cu(II) e Pb(II) em solução pode ocorrer pelo processo de troca iônica envolvendo a atração eletrostática entre as cargas negativas e os cátions metálicos (SHARMA *et al.*, 2006).

Figura 7: Comparação do espectro do fruto e da folha *T. catappa* L.



4.5. Estudo de Isoterma de Adsorção do Íon Cu(II)

As curvas apresentadas nas figuras 8 e 9 mostram o comportamento do íon Cu(II) frente ao fruto e a folha da castanhola em sistemas monoelementares. Os gráficos nas figuras 8 e 9 expressam que o material atingiu o seu ponto de equilíbrio, dado a angulação que o gráfico apresenta e sua continuidade nos últimos pontos.

Figura 8: estudo de isoterma do íon metálico de Cu(II) a partir do fruto da *T. catappa* L.

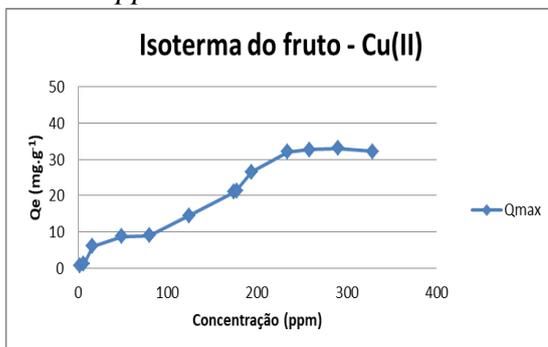
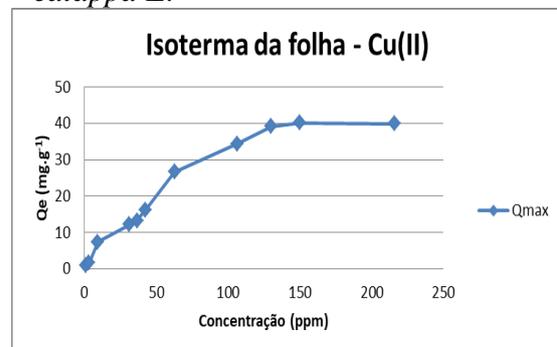


Figura 9: estudo de isoterma do íon metálico de Cu(II) a partir da folha *T. catappa* L.



Fonte: o autor (2022)

Os parâmetros obtidos, a partir dos modelos Langmuir e Freundlich, estão apresentados na tabela 3. Comparando as curvas uma melhor adequação ao modelo de Langmuir com correlação linear (R^2) de 0,9998 para a folha, sendo para o fruto o modelo de Freundlich a 0,9882. O primeiro caracteriza a adsorção em monocamada e considera que a

superfície do material adsorvente é uniforme, com a presença de sítios de adsorção energeticamente idênticos sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas (ROMERO-GONZALEZ *et al.*, 2005). Já o segundo pode ser entendido a partir de modelos teóricos ao qual o decréscimo na energia de adsorção ocorre com o aumento da superfície coberta pelo soluto, sendo a mesma de caráter heterogêneo, sendo em multicamadas sem prever um ponto de saturação (BOHN *et al.*, 1979).

Observando também os valores das capacidades máximas de adsorção no estudo de cinética de adsorção dos íons metálicos de Cu(II), tem-se 26,51 mg.g⁻¹ para o fruto e 39,23 mg.g⁻¹ para a folha, respectivamente, dessa forma assevera-se que a folha possui capacidade máxima de adsorção superior ao fruto em 53,78% indicando que para o tratamento por meio da adsorção desse metal tóxico, o mais indicado é a utilização da folha.

O modelo de Freundlich, o parâmetro de equilíbrio *n* foi verificado para fins de avaliação sobre a viabilidade do processo. Observando o parâmetro *n* no fruto e folha, verificamos tratar-se de uma adsorção favorável. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de *n* entre 1 e 10. Esse modelo sugere que há uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, pois de acordo com Febrianto *et al.* (2009) isso ocorre para valores de $0 < n < 10$.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Cu(II) sobre o fruto e a folha da *T. catappa* L., usando o método linear.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	K _L	R ²	R ²	n	1/n
Fruto	32,13	0,2598	0,9952	0,8116	0,1600	6,2500
Folha	39,96	0,2516	0,9934	0,9026	0,2035	4,9140

Fonte: o autor (2022)

Em estudo comparativo entre outros adsorventes, oriundos de outras plantas, pode-se notar que mesmo que a *T. catappa* L. não tenha atingindo sua capacidade máxima de adsorção nos ensaios de isoterma, o mesmo já apresenta resultados superiores a alguns estudos que utilizaram outros materiais para tratamento do Cu(II), o fruto (26,51 mg.g⁻¹) apresenta capacidade máxima de adsorção levemente superior fava d'anta bruta (24,45 mg.g⁻¹) e a folha da carnaúba (25,00 mg.g⁻¹), enquanto que a folha (39,23 mg.g⁻¹) apresenta capacidade aos comparados anteriormente, bem como os estudo que utilizaram a folha em carvão ativado

(38,35 mg.g⁻¹) e a folha triturada (28,78 mg.g⁻¹), sendo inferior aos resíduos da laranja azeda (52,10 mg.g⁻¹), resíduos do chá (48,00 mg.g⁻¹) e a casca de coco (62,50 mg.g⁻¹) (tabela 4).

Tabela 4: Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Cu(II), utilizando adsorventes naturais de diferentes origens na literatura.

Adsorvente	Parte usada	pH	q _{max} (mg.g ⁻¹)	Referência
Carnaúba	Folha	5,5	25,00	Pereira (2017)
Resíduo de Laranja Azeda	Casca	4,5	52,10	Khormaei <i>et al.</i> (2007)
Resíduos de Chá	Folha	5-6	48,00	Amarasinghe, Williams (2007)
Coco	Casca	5,5	62,50	Souza <i>et al.</i> (2011)
Fava D'anta Bruta	Vagem	5,5	24,45	Santana (2018)
Castanhola – carvão ativado	Resíduos sólidos	7,0	38,35	Arivoli <i>et al.</i> (2009)
Castanhola	Folha	6,0	28,78	Pereira (2018)
Castanhola	Fruto	4,5	26,51	Presente Estudo
Castanhola	Folha	4,5	39,23	Presente Estudo

Fonte: o autor (2022)

4.6. Estudo de Isoterma de Adsorção do Íon Pb(II)

Os ensaios de isoterma nas figuras 10 e 11 expressam o comportamento do íon Pb(II) em sistemas monoelementares utilizando a folha e o fruto da castanhola como adsorvente. Nota-se que as curvas ainda não chegaram ao seu ponto de equilíbrio, de acordo com a angulação que o gráfico apresenta. Os parâmetros obtidos, a partir dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, estão apresentados na tabela 5.

Comparando as curvas na tabela 5 é possível identificar que para esse metal, ainda não é possível confirmar em qual modelo matemático o adsorvente se enquadra melhor, visto que os valores de R² ainda não são conclusivos para uma análise definitiva.

A partir dos resultados preliminares dos ensaios de isoterma de Pb(II) foram obtidos, 48,44 mg.g⁻¹ e 110,00 mg.g⁻¹, no fruto e folha, respectivamente. É notório que a folha possui capacidade máxima que supera mais que o dobro da eficiente do fruto, atingindo 127,09%, constatando que a folha é mais eficaz que o fruto para o tratamento de íons metálicos de chumbo.

Figura 10: estudo de isoterma do íon metálico de Pb(II) a partir do fruto da *T. catappa* L.

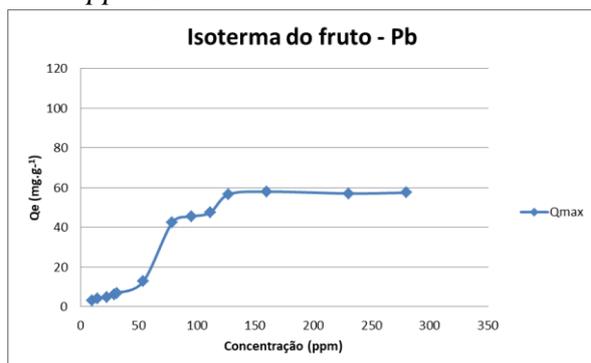
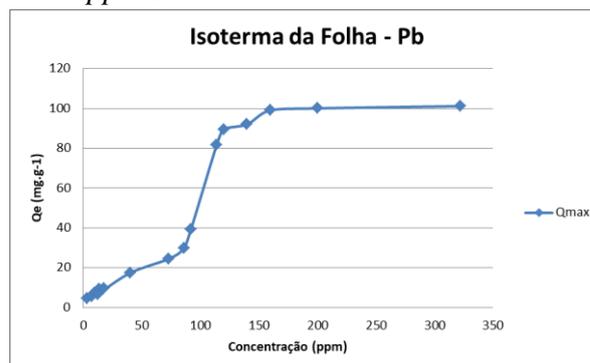


Figura 11: estudo de isoterma do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da *T. catappa* L.



Fonte: o autor (2022)

O modelo de Freundlich, e o parâmetro de equilíbrio n foram calculados para verificar a viabilidade do processo. Observando o parâmetro n no fruto e folha, destaca-se que a adsorção acontece de forma favorável, o adsorvente apresenta afinidade já que o valor de n está entre 0 e 10, uma boa afinidade entre o adsorvente e o poluente (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Tabela 5: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Pb(II) sobre o fruto e a folha da *Terminalia catappa* L., usando o método linear.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}	K_L	R^2	R^2	n	$1/n$
Fruto	59,10	0,2036	0,9921	0,8581	0,1884	7,2833
Folha	101,16	0,7596	0,9841	0,8478	0,1373	5,3079

Fonte: o autor (2022)

Ao ser realizado o comparativo na literatura entre *Terminalia catappa* L. com outros adsorventes oriundos de espécies vegetais para o tratamento de Pb(II), é notório que mesmo a castanhola não tendo atingido seu ponto de equilíbrio identifica-se que os resultados preliminares são superiores a alguns estudos.

O fruto ($59,10 \text{ mg.g}^{-1}$) possui desempenho superior a torta de moringa ($12,24 \text{ mg.g}^{-1}$) e a palha de arroz ($23,35 \text{ mg.g}^{-1}$) e a sua folha ($46,02 \text{ mg.g}^{-1}$) que foi testada por outro autor em condições experimentais diferentes, já a folha ($101,16 \text{ mg.g}^{-1}$) tem eficácia superior aos discutidos anteriormente, sendo mais efetiva ao tratamento quando comparada também a fava

d'anta bruta (68,49 mg.g⁻¹) e aos resíduos de repolho (60,57 mg.g⁻¹), sendo inferior apenas as fibras de tururi (346,30 mg.g⁻¹) (tabela 6).

Tabela 6: Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Pb(II), utilizando adsorventes naturais de diferentes origens com outros autores reportados na literatura.

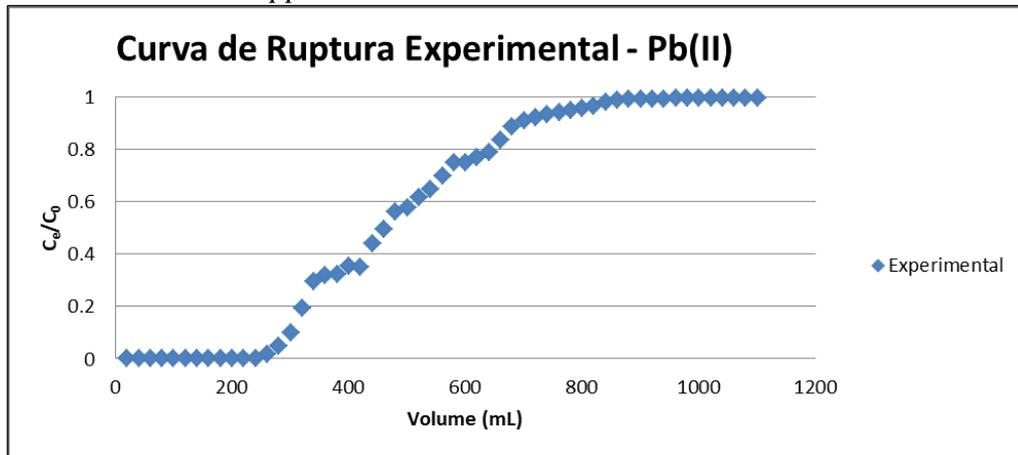
Adsorvente	Parte usada	pH	q _{max} (mg.g ⁻¹)	Referências
Torta de Moringa	Semente	6,0	12,24	Meneghel (2012)
Fibras de Tururi	Casca	5,5	346,30	Melo <i>et al.</i> (2014)
Palha de Arroz	Casca	6,0	23,35	Soetaredjo <i>et al.</i> (2013)
Resíduos de Repolho	Casca	5,5	60,57	Hossain <i>et al.</i> (2014)
Fava D'anta Bruta	Vagem	5,5	68,49	Santana (2018)
Castanhola	Folha	6,0	46,02	Pereira (2018)
Castanhola	Fruto	4,5	48,44	Presente Estudo
Castanhola	Folha	4,5	110,00	Presente Estudo

Fonte: o autor (2022)

4.7. Estudo de Adsorção do Íon Pb(II) e Cu(II) Em Coluna de Leito Fixo

O resultado para o ensaio de leito fixo do íon metálico de Pb(II) utilizando a folha como adsorvente demonstrou que o ponto de ruptura ou “Breakthrough” (Figura 12), ocorreu a partir de passagem de 280 mL de solução metálica Pb(II), sendo necessário 23,16 mg/g⁻¹ (Tabela 8) para iniciar o processo de saturação da coluna de tratamento. O ponto médio foi atingido a partir da passagem de 460 mL em 45,52mg/g⁻¹. Já a saturação completa da coluna só ocorreu após a passagem de 780 mL de solução metálica, com capacidade máxima de adsorção de 64,51 mg/g⁻¹.

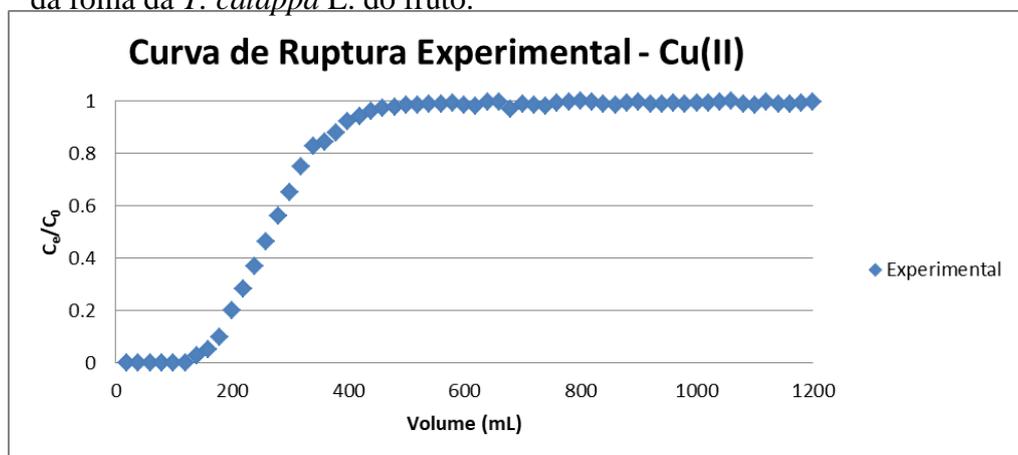
Figura 12: estudo em coluna de leito fixo do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da *T. catappa* L. do fruto



Fonte: o autor (2022)

Para o teste de coluna de leito fixo de Cu(II) também utilizando a folha como adsorvente e o ponto de ruptura ou “*Breakthrough*” (Figura 13), ocorreu ~~um~~ consideravelmente antes do que o da coluna de Pb(II) sendo identificado com a passagem de 160 mL de solução metálica Cu(II) contendo $8,32 \text{ mg/g}^{-1}$ (Tabela 7) para desencadear o processo de saturação da coluna. O ponto médio foi atingido a partir da passagem de 260 mL $13,52 \text{ mg/g}^{-1}$. A exaustão da coluna só ocorreu após a passagem de 420 mL de solução metálica, com capacidade máxima de adsorção de $21,84 \text{ mg/g}^{-1}$.

Figura 13: estudo em coluna de leito fixo do íon metálico de Pb(II) a partir da folha da *T. catappa* L. do fruto.



Fonte: o autor (2022)

Em ambos os ensaios de coluna de leito fixo, é possível notar pelos gráficos nas figuras 12 e 13 que em alguns momentos a velocidade de dessorção é maior do que a de

adsorção. Borba (2006) discorre sobre esse fenômeno de resistência ao processo de tratamento de efluente, ao qual, o fenômeno de adsorção e dessorção ocorrem de forma simultânea, sendo que o segundo responsável por oferecer resistência ao processo de transferência de massa, atuando como limitante no experimento. Sendo assim, essa resistência oferecida durante os ensaios fica expressa em momentos de declive da curva de saturação.

Tabela 7: resultados operacionais do ensaio em leito fixo utilizando a folha da *T. catappa* L.

Metal	C _e /C ₀	C _e	Vol (mL)	Massa Metal Adsorvido (mg)	q (mg/g ⁻¹)
Pb(II)	5%	20,00	280	115,78	23,16
	50%	204,54	460	190,21	38,04
	95%	392,11	780	322,53	64,51
Cu(II)	5%	14,03	160	41,60	8,32
	50%	120,32	260	67,60	13,52
	95%	245,36	420	109,20	21,84

Fonte: o autor (2022)

Em comparativo de eficiência da folha frente ao tratamento dos íons metálicos de Cu(II) e Pb(II) é clara a diferença de eficiência de tratamento ao ser observado os valores na tabela 7. O Pb(II) apresenta potencial superior em todas as etapas de saturação da coluna de leito fixo. Em 5% o tratamento no ensaio de Pb(II) foi 278,36% mais eficiente quanto comparado do Cu(II), sendo necessário 14,84 mg/g⁻¹ para desencadear o “*Breakthrough*”. Para atingir saturação de 50% do Pb(II) foi necessário 24,80 mg/g⁻¹ a mais que o Cu(II), esse valor representa uma eficiência de 283,43% superior ao Cu(II). Na exaustão da coluna, ao ser comparado os dois metais, constata-se que o Pb(II) foi quase três vezes mais eficiente que o Cu(II) chegando a tratar 42,67 mg/g⁻¹ a mais, representando uma eficácia de 295,37%.

Ao ser comparado os resultados do presente estudo com a literatura da tabela 8 tem-se que para o Cu(II), o desempenho para tratamento em leito fixo da folha da *T. catappa* L. foi superior ao da palha de arroz (HAN *et al.*, 2006) em 19,86 mg/g⁻¹; para a fava d’anta (SANTANA, 2018) esse valor foi de 17,64 mg/g⁻¹ e 5,54 mg/g⁻¹ mais eficiente do que as fibras de tururi (MELO *et al.*, 2014). Em relação a eficácia da folha da castanhola frente aos talos de mamoneira (MELO, 2015), tem-se que os talos apresentaram 12,08 mg/g⁻¹ superior ao presente estudo e a casca de coco verde de (SOUSA *et al.*, 2010) apresentou desempenho superior ao da folha da castanhola em 19,52 mg/g⁻¹.

Já a folha da castanhola utilizada para o tratamento Pb(II) em comparação com a literatura da tabela 8, a mesma apresentou desempenho superior em 58,21 mg/g⁻¹ quando comparado as fibras de tururi (MELO *et al.*, 2014); 57,21 mg/g⁻¹ mais eficiente em relação a

fava d'anta (SANTANA, 2018); a folha da castanhola teve rendimento de 37,19mg/g⁻¹ frente aos talos de momoneira (MELO, 2015) e 9,89mg/g⁻¹ mais efetiva que a casca de coco verde (SOUSA *et al.*, 2010).

Tabela 8: Comparação da capacidade de adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II) frente a literatura, C_o (mg L⁻¹)= concentração inicial; F(ml min⁻¹)= Fluxo da solução; m(g) = Massa do adsorvente; H(cm)= Altura do leito; q(mg.g⁻¹)=capacidade de adsorção do adsorvente.

Adsorvente	q(Cu)	q(Pb)	pH	C _o	F	m	H	Referências
Talos de mamoneira	33,92	-	5,5	245,50	1,0	1,95	10,00	Melo (2015)
Talos de mamoneira	-	27,32	5,5	300,00	1,75	1,48	7,96	Melo (2015)
Casca de coco verde	41,36	54,62	5,0	100,00	2,0	-	10,0	Sousa <i>et al.</i> (2010)
Fibra de tururi	16,30	6,30	5,5	100,00	2,5	2,00	9,50	Melo <i>et al.</i> (2014)
Palha de arroz	1,98	-	-	14,82	3,6	4,24	-	Han <i>et al.</i> (2006)
Fava d'anta	4,20	7,30	5,5	100,00	5,0	5,00	3,60	Santana (2018)
Folha da castanhola - Cu(II)	21,84	-	4,5	260,00	2,0	5,00	9,00	Presente Estudo
Folha da castanhola - Pb(II)	-	64,51	4,5	413,50	2,0	5,00	9,00	Presente Estudo

Fonte: o autor (2022)

5. CONCLUSÃO

Em um viés ambiental, a *T. catappa* L. apresenta potencial notório para o tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos, sendo que a mesma se trata de uma espécie exótica que produz grande quantidade de resíduos sólidos devido à queda de suas folhas e frutos, resíduos esses que podem ser destinados ao tratamento de efluentes contribuindo com a eliminação dos mesmos nos ambientes.

Através da técnica de espectroscopia na região do Infravermelho verificou-se que grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas, aminas estão presentes na folha e

no fruto da castanhola e são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos em estudo.

No estudo cinético o ponto de equilíbrio para o fruto ficou em menor tempo para o Cu(II) em relação ao Pb(II). O fruto teve um tempo de equilíbrio similar para os dois íons metálicos. O modelo teórico que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Ho (Pseudo-segunda ordem).

Analisando os parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich, infere-se que as superfícies dos adsorventes na folha e no fruto da castanhola caracterizam adsorções preponderantemente homogêneas com número limitado de sítios de adsorção, devido a melhor adequação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.

O modelo de difusão de Weber-Morris aplicado aos íons Cu(II) e Pb(II) mostrou uma boa correlação entre os dados teóricos e experimentais, indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção para estes íons sobre a fava d'anta. A predominância foi a difusão intrafilme, pois observa-se o coeficiente linear diferente de zero, sugerindo que quem controla a adsorção é uma difusão intrafilme. Na segunda etapa, observa-se uma redução na constante de difusão, este efeito perdura até alcançar o equilíbrio.

Para os ensaios de isotermas, identificou-se que o material ainda atingiu seu ponto de equilíbrio, apresentando capacidade de adsorção superior a alguns materiais na literatura. Ao ser comparado com outros estudos para a retirada do mesmo poluente, a castanhola apresentou resultado superior em todos os casos, fator esse que pode ser explicado pela variação do pH, que possibilitou uma adsorção em melhores condições experimentais. Em comparativo entre o fruto e a folha no presente estudo, está nítido que a capacidade máxima de adsorção da folha é superior a do fruto, tanto para o tratamento de Cu(II) como para Pb(II).

No estudo da coluna de leito fixo em sistemas monoelementares foi notório que existiu maior afinidade da folha pelo íon Pb(II). É importante observar que embora o percentual de saturação para o íon Pb(II) seja superior ao íon Cu(II), essa saturação ocorre em um maior intervalo de concentração do metal possibilitando um superior desempenho operacional na adsorção do íon Pb(II).

Portanto a remoção dos íons metálicos pode ser realizada em colunas de leito fixo e posteriormente em escala piloto, pois a folha da *T. catappa* L. mostrou-se um eficiente

adsorvente no tratamento de efluentes sintéticos que contenham os íons metálicos Cu(II) e Pb(II).

REFERÊNCIAS

ADAMSON. A. W.; GAST. A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. Wiley, New York, 1997, 6a Edição.

ALEXANDER. F.; POOTS. V. J. P.; MCKAY. G. Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Processes During Color Removal from Effluent Using Silica. **Industrial and Engineering Chemistry**. Process Design and Development, v.17, n. 4, p. 406-410, 1978.

ALMEIDA. C.A.P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 158p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, SC.

AMARASINGHE. B.M.W.P.K.; WILLIAMS. R.A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal** 132,299, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10.004: **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<https://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>> . Acesso: 10 abr. 2020.

ALVES, M. F.; BRITO, M. J. P.; BORGES, M. V.; BATISTA, A. S.; JESUS, F. W. A.; FERNANDES, S. A. A.; Produção de carvão ativado obtido a partir do endocarpo da Amêndoa-da-Praia (*Terminalia catappa* Linn) para adsorção de corantes orgânicos em meio aquoso. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 7, n. 2, Mai./Ago, 2015.

AKSU. Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n. 9, p. 3031-3044, 2005.

ANASTOPOULOS, I., IOANNOU, D., & KALLIANOU, C. H.. Removal of heavy metals from aqueous solutions through natural Greek clay. Selectivity order and isotherms studies. **AGROCHIMICA**, 56(1), 60-74, 2013.

ANWAR, J., SHAFIQUE, U., SALMAN, M., DAR, A., & ANWAR, S. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, 101(6), 1752-1755, 2010.

ANWAR, F. *et al.* *Moringa oleifera*: A food plant with multiple medicinal uses. **Phytoterapy Research**, v.21, p. 17-25, 2007.

ARIVOLI, S.; NANDHAKUMAR, V.; SARAVANAN, S.; NAGARAJAN, S. Adsorption dynamics of copper ion by low cost activated carbon. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, Volume 34, Number 1A, 2009.

BAIRD. C. **Química Ambiental**. 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAIRD. C. **Química Ambiental**. 2ed. Porto Alegre: Bookmam, 2004. 622p.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001, 89 p.

BARRETO, A. C. H. *et al.* Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites: Part A**, v. 42, p. 492-500, 2011.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, março, 2006.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry** New York: John Wiley, 1979. 329p.

BRASIL. **Lei Nº 11.762, de 1º de agosto de 2008. Fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares edá outras providências**. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2008/lei/111762.htm>. Acesso em 28 dez. 2015.

BURKOV, K. A.; KARAVAN, S. V.; PINCHUK, O. A. Red mud for purification of galvanic wastewater. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 85, n. 12, p. 1838–1844, 2012.

CHEMP, G. M.; JURADO, L. V. A.; MENDES, M. F. **Avaliação do endocarpo do fruto da *Terminalia catappa* Linn como adsorvente na adsorção de corantes**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia/MG, 2019.

CHEMP, G. M.; JURADO, L. V. A.; MENDES, M. F. Evaluation of the behavior of equilibrium isothermes in adsorption processes using different biomasses. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.1, p. 7798-7820 jan. 2021. ISSN: 2525-8761

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CHEN, P. S.; LI, J. H.; LIU, T. C. Folk medicine of *Terminalia catappa* and its major tannin component, punicalagin, are effective against bleomycin-induced genotoxicity in Chinese hamster ovary cells. **Cancer Letters**, v.152, p. 115-122, 2000.

COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A.; WALLIS, F.A. Triterpene acids from some Papua New Guinea *Terminalia* species. **Phytochemistry**. 32 (3), 1992. 881-884.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível

em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>>. Acesso em: 20 agosto. 2020.

COSTA, W. D.; BENTO, A. M. S.; ARAÚJO, J. A. S.; MENEZES, J. M. C.; COSTA, J. G. M.; CUNHA, F. A. B.; COUTINHO, H. D. M.; FILHO, F. J. P.; TEIXEIRA, R. N. P. Removal of copper(II) ions and lead(II) from aqueous solutions using seeds of *Azadirachta indica* A. Juss as bioadsorbent. **Environmental Research**, Volume 183, Abril, 2020.

DABROWSKI. A. **Adsorption - from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11591108>>. Acesso em: 20 agosto. 2020.

DABROWSKI. A. **Adsorption-from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science. 93, 135, 2011.

DADA, A. O., OLALEKAN, A. P., OLATUNYA, A. M.,. **Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk**. J Appl Chem, 3, 38-45, 2012.

DOGAN. M.; ALKAN. M.; DEMIRBAS. Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**. Turkey, 124, 89, 2006.

DELBIANCO, G. A. B. **Estudo de Rejeitos de Galvanoplastia e a sua Aplicação na Fabricação de Peças Cerâmicas Rústicas para Fins Decorativos**. Tese (doutorado), – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, São Paulo, 2008.

DE PAULA; **Extração, Quantificação De Fenóis Totais E Identificação De Compostos Fenólicos Da Polpa Dos Frutos Da *Terminalia catappa* Linn, CAPÍTULO 2, UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB; PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS, 2008.**

DIZGE. N.C et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

DOMINGUES. V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005, 224 p.

DOMIRUDDIN,; RAHMALIA, W.; SHOFIYANI, A. Kapasitas adsorpsi ion logam Cd(II) pada bioarang daun ketapang (*Terminalia catappa* Linn). **Jurnal Kimia Khatulistiwa**, 7(4): p.83-92, 2018. ISSN 2303-1077

EL-GEUNDI. M. S. Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

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

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

FERREIRA, R. M. **Utilização das macrófitas aquáticas *Salvinia sp* e *Pistia stratiotes* para o tratamento alternativo de efluentes contaminados por metais**. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-graduação em Ciências da Natureza Conservação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé, 2014.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva**. 2004. 96f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FREITAS, L. V. P.; SANTOS, L. D. R. **ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL CAUSADA PELAS INDÚSTRIAS SOBRE OS RECURSOS HÍDRICOS**. 11° FEPEG, Unimontes, 2017. ISSN: 1806-549x

FRIAS, L.; LOPES, N. Considerações sobre o conceito de dignidade humana. **Rev. direito GV**. vol.11, 2° edição, São Paulo July/Dec. 2015.

FOUST. S.A et al. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. DA. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1081–1085, 2002.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. **Toxic effects of metals**. 6th ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter 23, p. 811 – 867, 2001.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**. 151,134, 2008.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HACKBARTH, F. V. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como adsorvente**. Florianópolis: UFSC, 2014.
HERCULANO, S. **Do desenvolvimento (in)suportável à sociedade feliz**. Publicado no livro Ecologia, Ciência e Política, Mirian Goldenberg (coord.). Rio de Janeiro: Editora Revan, p.9–48. 1992.

HOSSAIN, M. A. *et al.* Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. **Bioresour Technol**. v.160, p. 79–88, 2014.

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

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **J. Hazard. Mater.** B1, v.36, p. 681–689, 2006.

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

HAN, R. *et al.* Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. **J. Hazard. Mater.** B., v. 137, p. 934-942, 2006.

INBARAJ, B. S.; SULOCHANA, N. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of *Terminalia catappa*. **Journal of Hazardous Materials** B133, p. 283–290, 2006.
IVANI, S. A.; SILVA, B. M. S.; OLIVEIRA, C.; MÔRO, F. V. Morfologia de frutos, sementes e plântulas de castanheira (*Terminalia catappa* L. – Combretaceae). **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal, vol.30, n. 2, 2008.

JIMENEZ, R. S.; DAL, B. S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, 27, 734-738, 2004.

KALAVANTHY, M. H. *et al.* Kinetics and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 3, p. 354 – 362, 2005.

KAPELINSKI, T. M. **Contextualização no ensino de química:** estudando a tabela periódica e os elementos metálicos através de uma sequência didática com a temática alimentação. Dissertação (mestrado), Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul Instituto De Química Programa De Pós Graduação Mestrado Profissional Em Química Em Rede Nacional - PROFQUI. Porto Alegre, 2020.

KEMERICH, P. D. C.; MENDES, S. A.; VORPAGEL, T. H. PIOVESAN, M. **Impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada de lixo eletrônico no solo.** Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 10, n. 2, p. 208-219, mar./abr. 2013.

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

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**.40, 1361, 1918.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LEITE, D. M.; SILVA, A. P. F.; MATTOS, M. A.; SOUSA, A. P. M.; SANTANA, R. A. C. Caracterização Física e Química de *Terminalia catappa* Linn, Utilizadas na Arborização de Áreas Urbanas de Cuité-PB. **Blucher Chemistry Proceedings**, Volume 3, Número 1, Novembro de 2015.

LEMOS, J. L. S et al. **Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados**. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

LESTARI, D. D. **Kinetika adsorpsi metil oranye pada adsorben karbon aktif dari cangkang ketapang (*Terminalia catappa*)**. PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA, PROGRAM PASCASARJANA, UNIVERSITAS MUHAMMADIYAH PALEMBANG, 2020.

LIN, C. C.; CHEN, Y. L.; LIN, J. M.; UJIIE, T. Evaluation on antioxidant and hepatoprotective activity of *Terminalia catappa*. **American Journal of Chinese Medicine**, v. 25, n. 2, p. 153-161, 1997.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LEMOS, J. L. S et al. **Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados**. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. **AIChE Journal**, 42(11), 3191-3201, 1996.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluents using various adsorbents – III silica rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15–20, 1980.

MCKAY, G. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, n. 7-12, p. 759-772, 1982.

MELO, D. Q. NETO, V. O. S.; BARROS, F. C. F.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, B. V.; NASCIMENTO, R. F. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**. 43286 (1 of 22), DOI: 10.1002/app.43286. 2015.

MELO, D. Q *et al.* Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40883, 2014, doi: 10.1002/app.40883.

MENEGHEL, A. P. **Remediação de águas contaminadas por metais (Cd, Pb e Cr) utilizando torta de sementes de *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente**. Dissertação

(Mestrado em agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2012. 165 p.

MOREIRA, A. S. **Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum* sp.) aplicada em meio orgânico**. 2007. 115 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2007.

MONTOYA, V. H et al. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. **Journal of environmental management**, v. 116, p. 213-221, 2013.

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

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

NANDHAKUMAR, V.; RAJATHI, A.; VENKATACHALAM, R.; RAMESH, K.; SAVITHIRI, S. Adsorption of Rose Bengal Dye from Aqueous Solution onto Zinc Chloride Activated Carbon. **SOJ Mater Sci Eng** 3(2): p. 1-9, 2015a. ISSN: 2372-0964

NANDHAKUMAR, V.; RAJATHI, A.; RAMESH, K.; ELAVARASAN, A. Isotherm models for the adsorption of Crystal violet dye onto Zinc chloride activated carbon. **International Conference on Chemical and Environmental Research (ICCER 2015)**, 17th December, 2015b. ISSN Online: 2395-7018

NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. ISBN: 978-85-7485-186-0

NASCIMENTO, B. C. **Adsorção De Azul De Metileno Em Solução Aquosa Com Pó De Serragem De *Erismia uncinatum* Warm**. (Monografia), Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Departamento Acadêmico De Construção Civil, Curso De Engenharia Civil, Curitiba, 2016.

NETA, A. S. J. Meio ambiente e gestão dos resíduos sólidos: estudo sobre o consumo sustentável a partir da lei 12.305/2010. **Revista âmbito jurídico**, 2012. Disponível em <<https://ambitojuridico.com.br/cadernos/direito-ambiental/meio-ambiente-e-gestao-dos-residuos-solidos-estudo-sobre-o-consumo-sustentavel-a-partir-da-lei-12-305-2010/>> Data de acesso: 03/08/2020.

NETO, V. O. S. **Modificação química da casca do coco bruto (cocos nucifera) para remoção de Cu²⁺ de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. Tese de Doutorado Universidade Federal do Ceará- UFC, 2012.

NGAH, W. S. W. HANFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences** 20, 1168, 2008.

NOPITASARI, N.; LINGGAWATI, A.; MUHDARINA. karbonisasi limbah daun ketapang untuk biosorpsi Cr (vi) dalam air. **Ind.Che.Acta** Vol. 5, November 2014.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu+2, Pb+2, Ni+2 e Cd+2 em solução**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2000.

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

PATOCKA, J. Biologically active pentacyclic triterpenes and their current medicine Signification; **Journal of Applied Biomedicine**, v. 1, p.7-12, 2003.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. UFRN, 2017.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 89p, Natal-RN, 2017.

PEREIRA, G. M. **Preparo, caracterização e utilização de folhas de *Terminalia catappa* Linn em procedimentos de extração em fase sólida de espécies metálicas em amostras aquosas**. (Dissertação) Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2018.

RAMOS, H. M. P.; CRUVINEL, V. R. N.; MEINERS, M. M. M. A.; QUEIROZ, C. A. Descarte de medicamentos: uma reflexão sobre os possíveis riscos sanitários e ambientais. **Ambient. soc.** vol.20 no.4 São Paulo out./dez. 2017a.

RAMOS, R.; ALVARENGA, L. H. C.; PAULA, S. M.; CARBONARI, A. W.; SILVA, M. **Produção de adsorventes a base de borra de café industrializado e folhas de *Corymbia citriodora* (eucalipto limão)**. Dissertar Produção, v. 1, n. 28–29, p. 17–22, 2017b.

RAO, K. S.; ANAND, S.; VENKATESWARLU, P. Equilibrium and kinetic studies for Cd(II) adsorption from aqueous solution on *Terminalia catappa* Linn leaf powder biosorbent. **Indian Journal of Chemical Technology**, Vol. 17, p. 329-336, 2010.

RATNASOORIYA, W. D.; DHARMASIRI, M. G.; RAJAPAKSE, R. A. S.; DE SILVA, M. S.; JAYAWARDENA, S. P. M.; FERNANDO, P. U. D.; DE SILVA, W. N.; NAWELA, A. J. M. D. N. B.; WARUSAWITHANA, R. P. Y. T.; JAYAKODY, J. R. C.; DIGANA, P. M. C. 57 B. Tender leaf extract of *Terminalia catappa* antinociceptive activity in rats. **Pharmaceutical Biology**, v. 40, n. 1, p. 60-66, 2002.

RAULINO, G. S. C. **BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM SECA**

DO FEIJÃO (*Phaseolus vulgaris* L.) MODIFICADA: OTIMIZAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO FATORIAL. Dissertação (mestrado) Pós- Graduação Em Engenharia Civil – Área Saneamento Ambiental, Universidade Federal Do Ceará, Fortaleza, 2016.

RAULINO. G.S.C. Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

ROCHA. O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 08 mar. 2018.

RODRIGUES, J. B. Processamento De Hambúrguer De Carne Bovina Adicionado Com Diferentes Tipos De Castanha. Dissertação (Mestrado), Programa De Pós-Graduação Do Curso De Especialização Em Engenharia De Alimentos, Univerdade Estadual Do Sudoeste Da Bahia, Bahia, 2012.

ROGINSKY. S. Z.; ZELDOVICH, J. Acta Physicochim. USSR, 1, 554, 1934.

ROMANO, R. L. A toxicologia dos metais pesados pode ser entendida como o estudo dos efeitos tóxicos de metais sobre as funções biológicas dos organismos vivos. Dissertação (mestrado), A toxicologia dos metais pesados pode ser entendida como o estudo dos efeitos tóxicos de metais sobre as funções biológicas dos organismos vivos. A toxicologia dos metais pesados pode ser entendida como o estudo dos efeitos tóxicos de metais sobre as funções biológicas dos organismos vivos, São Paulo. 2010.

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

ROMEIRO, A. R. Desenvolvimento sustentável: uma perspectiva econômico-ecológica. Estudos avançados 26 (74), 2012.

RUTHVEN D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SANTANA, A. H. Remoção de íons cobre e chumbo de águas residuais utilizando vagens de *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (fava d'anta). Dissertação (mestrado), pós-graduação em bioprospecção molecular, Universidade Regional do Cariri - URCA, 2018.

SCHALCH, V.; LEITE, W. C. A.; JÚNIOR, J. L. F.; CASTRO, M. C. A. A. Gestão e gerenciamento de resíduos sólidos. Universidade de São Paulo. São Carlos. Outubro de 2002.

SCHNEIDER, I. A. H. Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos. UFRGS, 1955.

SCHWANKE, R. O. Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos. 2003. 115 f. (Dissertação de Mestrado em

Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ŞENGİL. I.A.; ÖZACAR. M.; TÜRKMENLER. H. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

SEKAR. M.; SAKTHI. V.; RENGARAJ. S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, 279, 307, 2004.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, V. 68, n. 1-4, p. 37-45. 2003.

SILVA, M. V. S. **Forças de van der Waals entre átomos e uma superfície condutora**. Dissertação (mestrado), UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Programa de Pós Graduação em Física, Rio de Janeiro, 2016.

SOETAREDJO. F. E. *et al.* Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. **Chem. Eng. J.** v. 219, p. 137–148, 2013.

SOUSA, D. E. S.; JUNIOR, G. L. A consolidação do meio ambiente como direito humano: uma análise histórica. **Rev.Bras.de Direito e Gestão Pública** (Pombal, PB),8(03), 727-736, jul./set.2020.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

SOUSA N. V. O *et al.* Use of Cocnute Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Bioresources** 6,3376, 2011.

SOUZA, A. L. G.; FERREIRA, M. C. R.; MIRANDA, L. R.; SILVINO, R. C. A. S.; LORENZO, N. D.; CORREA, N. C. F.; SANTOS, O. V. Aproveitamento nutricional e tecnológico dos frutos da castanhola (*Terminalia catappa* Linn.). **Rev Pan-Amaz Saude**, 2016. ISSN 2176-6215.

SOUSA. F. W *et al.* Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, 91, 1634, 2010.

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

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

SUNSANDEE, N.; RAMAKUL, P.; PHATANASRI, S.; PANCHAROEN, U. Biosorption of dicloxacillin from pharmaceutical waste water using tannin from Indian almond leaf: Kinetic and equilibrium studies. **Biotechnology Reports** 27, 2020. doi: 10.1016/j.btre.2020.e00488. PMID: 32577411; PMCID: PMC7305391.

SUKARTA, I. N.; LUSIANI, N. K. S. Adsorpsi zat warna azo jenis remazol brilliant blue oleh limbah daun ketapang(*Terminalia catappa*L.). **Prosiding Seminar Nasional MIPA**, 2016. ISBN 978-602-6428-00-4

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

SUNSANDEE, N.; RAMAKUL, P.; PHATANASRI, S.; PANCHAROEN, U. Biosorption of dicloxacillin from pharmaceutical waste water using tannin from Indian almond leaf: Kinetic and equilibrium studies. **Biotechnology Reports** 27, 2020. doi: 10.1016/j.btre.2020.e00488. PMID: 32577411; PMCID: PMC7305391.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. 1 ed., Amsterdam, 1990.

TARLEY. C. R. T.; ARRUDA. M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, n. 4, p. 25-31, 2003.

TEIXEIRA, R. N. P. **Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eleto-flotação-coagulação**. 2015. 186 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

THOMSON, L. A. J.; EVANS, B. *Terminalia catappa* (tropical almond), ver. 2.2. In: Elevitch, C.R. (ed.). *Species Profiles for Pacific Island Agroforestry*. **Permanent Agriculture Resources** (PAR), Hōlualoa, Hawaii, 2006.

VAZ, S. R.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B.; FÁVERO, L. O. B. Dinâmica do Chumbo no Lago do Parque Ingá, Maringá, PR, **Brasil. Braz. arch. biol. technol.** 1998. <https://doi.org/10.1590/S1516-89131998000400010>

VENKATRAMAN, B. R.; HEMA, K.; NANDHAKUMAR, V.; ARIVOLI, S. Adsorption Thermodynamics of Malachite Green Dye onto Acid Activated Low Cost Carbon. **J. Chem. Pharm. Res.**, p. 637-649, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.

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

VOLESKY. B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**. V. 59, p. 203-216, 2001.

WEBER. JR., W.J, MORRIS. J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanit. Eng. Div.**, Proc. Am. Soc. Civil Eng., 89, 31–42, 1963.

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

YULLY, A.; MUHDARINA,; NURHAYATI,; Bioarang limbah daun ketapang (*Terminalia catappa L.*) sebagai adsorben zat warna metilen biru dalam larutan berair. **JOM FMIPA**, Volume 2, No. 1, Februari, 2015.

ZANATTA, P. Gestão ambiental e o desenvolvimento sustentável. **R. gest. sust. ambient.**, Florianópolis, v. 6, n. 3, p. 296-312, out./dez. 2017. DOI: 10.19177/rgsa.v6e32017296-312

ZOBOTTO, A. R. **Estudos sobre impactos ambientais: Uma abordagem contemporânea.** Botucatu - SP, Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais - FEPAF, 2019.