

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 23/01/2020.

Gilmar Martins Pereira

“Preparo, caracterização e utilização de folhas de *Terminalia catappa* Linn em procedimentos de extração em fase sólida de espécies metálicas em amostras aquosas”

Araraquara - SP

2018

Gilmar Martins Pereira

“Preparo, caracterização e utilização de folhas de *Terminalia catappa* Linn em procedimentos de extração em fase sólida de espécies metálicas em amostras aquosas”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Araraquara – SP

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

P436p Pereira, Gilmar Martins
 Preparo, caracterização e utilização de folhas de *Terminalia catappa* Linn em procedimentos de extração em fase sólida de espécies metálicas em amostras aquosas / Gilmar Martins
Pereira. – Araraquara : [s.n.], 2018
 79 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
 Orientador: Gustavo Rocha de Castro

 1. Adsorção. 2. Espectroscopia de absorção atômica. 3. Metais - Absorção e adsorção. 4. Metais pesados. 5. Água - Estações de tratamento. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Preparo, caracterização e utilização de folhas de Terminalia catappa Linn em procedimentos de extração em fase sólida de espécies metálicas em amostras aquosas"

AUTOR: GILMAR MARTINS PEREIRA

ORIENTADOR: GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu


Prof. Dr. VALBER DE ALBUQUERQUE PEDROSA
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu


Prof. Dr. EDUARDO JOSÉ NÁSSAR
Departamento de Química / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca

Araraquara, 23 de julho de 2018

DEDICO ESTE TRABALHO...

*Aos meus pais, que me deram a vida,
e me ensinaram a vivê-la com dignidade,
iluminando os caminhos obscuros com afeto
e dedicação, para que eu trilhasse-os
sem medo e cheios de esperanças.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo fim de mais essa etapa e pelos sonhos que se concretizam. Por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia.

Ao Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, pela orientação e contribuição no desenvolvimento deste trabalho, assim como, a oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Ao Instituto de Química da UNESP - Araraquara pelo seu corpo docente exemplar.

Ao Instituto de Biociências da UNESP - Botucatu pelo seu corpo docente exemplar e todo apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos diretores do Laboratório Venturo Análises Ambientais que contribuiu de forma exemplar para que o trabalho pudesse ser concretizado, em especial ao Dr. Ademir dos Santos.

Aos amigos de trabalho que acompanharam de perto toda a trajetória.

Ao meu pai, José Martins Pereira, que infelizmente não pude honra-lo, enquanto em vida, com mais esta conquista.

À minha mãe, Odilia Francisco do Santos, por toda a dedicação, amor e carinho que soube me dar em toda minha vida.

Aos meus irmãos, Gizele, Gislene e Gilson pela boa convivência, incentivos prestados e total apoio.

À minha namorada Rosana Gonçalves Pereira, por todo apoio e conselhos durante esta trajetória.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes apoiando e incentivando.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Os metais aqui estudados, Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Cu(II) podem sofrer acumulação no meio ambiente através de sua capacidade de complexação com os organismos e adsorvidos em particulados e sedimentos. No ambiente, apesar da relativa baixa concentração, estas espécies podem sofrer bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica, manifestando toxicidade aos animais e plantas. Devido a baixa concentração em que estão presentes em amostras de águas naturais a tarefa envolvida na sua quantificação pode exigir técnicas de elevado custo, como por exemplo, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GFAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS). Desta forma, o presente trabalho teve por finalidade obter um material adsorvente capaz de ser utilizado em sistemas de pré-concentração a partir de folhas de *Terminalia catappa* L., conhecida popularmente como chapéu de praia. O pó obtido a partir do tratamento das folhas foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de ¹³C (RNM), medidas de área superficial específica pelo método BET e análise elementar de nitrogênio com o objetivo de identificar grupos capazes de adsorver as espécies metálicas sob investigação. Após caracterização, o material foi aplicado em estudos de adsorção para determinação da sua capacidade máxima, cinética e influência do pH da solução. Os dados obtidos dos experimentos cinéticos foram aplicados a diferentes modelos matemáticos teóricos que inferem que o mecanismo de remoção das espécies metálicas ocorre por quimissorção, por meio da formação de uma monocamada na superfície da partícula. Os resultados foram comparados com os dados obtidos com outros materiais (sintéticos e teóricos) e é possível, assim, comprovar seu bom funcionamento como adsorvente. Por fim, foi avaliado alguns aspectos que poderiam interferir na aplicação do material como, por exemplo, influência da vazão, concentração do eluente, volume de eluente e capacidade de reutilização do material. Os resultados obtidos, mostraram que a folha da *Terminalia catappa* apresenta grande potencial de adsorção, assim como outros materiais disponíveis na literatura como biossorventes. O material aqui estudado, se mostrou eficiente na aplicação de pré-concentração de espécies metálicas em solução aquosas.

Palavras-chave: Adsorção, dessorção, biossorção

ABSTRACT

The metals studied here, Cd (II), Pb (II), Ni (II) and Cu (II) can undergo environmental accumulation through their ability to complex with organisms and adsorbed on particulates and sediments. In the environment, although the low voltage, these waves can undergo bioaccumulation and biomagnification along the trophic chain, manifesting toxicity to the animals and plants. (ICPOES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPPE) and inductively coupled plasma mass spectrometry (GPOAS) and spectrometry of inductively coupled plasma (ICPOES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). In this way, the present project had to present a material capable of being used in systems of preconcentration of leaves of *Terminalia catappa*, popularly known as beach hat. The powder obtained from the treatment of the leaves was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR), with measurements of surface determination by BET method and elemental nitrogen analysis with the aim of shaping groups of adsorb the metal species under investigation. After characterization, the material was applied in adsorption studies to determine its maximum capacity, kinetics and pH influence of the solution. The data of the experiments were applied to different theoretical mathematical models that infer that the mechanism of removal of the metallic species occurs by chemisorption, through the formation of a monolayer on the surface of the particle. Tests were compared with the data obtained with the other materials (synthetic and theoretical) and it is possible to prove its good functioning as an adsorbent. Finally, it has been validated a few times that they interfere with the application of the material, such as the influence of flow, eluent concentration, eluent volume and reusability of the material. The results obtained, in comparison to the *Terminalia catappa*, present great adsorption potential, as well as other materials available in the literature as biosorbents. The material studied here has become efficient in preconcentration applications of metallic species in aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, desorption, biosorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes de poluição de origem agrícola nos mananciais subterrâneos (LIBÂNIO, 2005).....	6
Figura 2. Árvore <i>Terminalia catappa</i> Lin (Fonte: Autor).....	16
Figura 3. <i>Terminalia catappa</i> : a) Árvore ainda com folhas e início do crescimento das flores e, posteriormente, surgimento do fruto (b). c) Folhas adultas ainda verdes. Figura 3.d Folha madura prestes a cair e de fundo a biomassa gerada pelas quedas das folhas. (Fonte: Autor).....	17
Figura 4. Sistema de pré-concentração utilizado nos experimentos em fluxo (MOLINARI, 2014).....	28
Figura 5. Espectro de infravermelho obtido das folhas de <i>Terminalia catappa</i> após tratamento em laboratório.	31
Figura 6. Espectros de ¹³ C RMN da amostra de <i>Terminalia catappa</i> obtidos com as técnicas de (a) polarização cruzada { ¹ H-} ¹³ C-NMR, e (b) polarização direta ¹³ C-NMR com supressão de carbonos protonados (tempo de defasagem de 80 μs).....	35
Figura 7. Determinação do ponto de carga zero (pHpzc) para adsorvente preparado a partir das folhas da árvore <i>Terminalia catappa</i>	39
Figura 8. Classificação dos diferentes tipos de isothermas de acordo com a IUPAC (KELLER e STAUDT (2005)).....	40
Figura 9. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poro para o adsorvente <i>Terminalia catappa</i>	41
Figura 10. Representação de diferentes tipos de histereses. Adaptado de WANG, W. et al, 2012	42

Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de adsorvente (<i>Terminalia catappa</i>) da fração selecionada para estudo (63 – 106 µm de diâmetro)	43
Figura 12. Resultados dos experimentos cinéticos realizados utilizando <i>Terminalia catappa</i> como adsorvente.	44
Figura 13. Cinética de adsorção para as espécies metálicas estudadas sobre o adsorvente (<i>Terminalia catappa</i>) a 25°C. Ajuste linear dos dados utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	46
Figura 14. Efeito do pH da solução na adsorção de espécies metálicas na superfície do adsorvente, <i>Terminalia catappa</i>	49
Figura 15. Isotermas de adsorção das espécies metálicas em solução aquosa sobre a superfície de <i>Terminalia catappa</i>	50
Figura 16. Isotermas de adsorção das espécies metálicas estudadas linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir.	52
Figura 17. Resultados obtidos nos experimentos de pré-concentração para soluções de íons Cu(II). a) Influencia da vazão da amostra; b) Influencia da concentração do eluente (HNO ₃); c) Influencia do volume do eluente; d) Reutilização da coluna.....	56
Figura 18. Resultado obtido após aplicação do sistema em fluxo otimizado para as quatro espécies metálicas sob investigação.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais efeitos ocasionados à saúde humana pela ingestão de Cd(II), Pb(II), Cu(II) e Ni(II).....	10
Tabela 2. Faixa de concentração de curva de calibração para cada espécie metálica nos experimentos em batelada com o adsorvente disperso.	21
Tabela 3. Faixa de concentração de curva de calibração para cada espécie metálica nos experimentos em leito fixo para pré-concentração de espécies metálicas	22
Tabela 4. Condições operacionais utilizadas da determinação de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) por FAAS em soluções aquosas	25
Tabela 5. Identificação e localização das bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho do pó obtido a partir das folhas de <i>Terminalia catappa</i>	33
Tabela 6. Valores de desvios químicos das ressonâncias resolvidas por meio de $\{^1\text{H}-\}^{-13}\text{C-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ com supressão de carbonos protonados.	36
Tabela 7. Comparação da quantidade de N e S em diferentes tipos biossorventes utilizados na extração em fase sólida de espécies metálicas	37
Tabela 8. Dados obtidos a partir dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a adsorção das espécies metálicas sobre <i>Terminalia catappa</i>	48
Tabela 9. Dados experimentais e teóricos obtidos a partir dos experimentos para determinação da capacidade máxima de adsorção para as espécies metálicas estudadas.....	53
Tabela 10. Comparação dos dados obtidos utilizando <i>Terminalia catappa</i> como adsorvente com outros materiais encontrados na literatura.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer, Emmett, Teller - Teoria de Adsorção Multimolecular
C-NMR	Carbono – Ressonância Magnética Nuclear
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TMS	Tetrametilsilano

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	3
2.1	Recursos hídricos.....	3
2.2	Contaminação dos recursos hídricos	3
2.3	Espécies metálicas.....	4
2.4	Principais metais de origem antrópica.....	6
2.4.1	Cádmio (Cd^{2+}).....	7
2.4.2	Chumbo (Pb^{2+}).....	7
2.4.3	Cobre (Cu^{2+})	8
2.4.4	Níquel (Ni^{2+}).....	9
2.5	Toxicidade dos metais.....	9
2.6	Tipos de tratamento	11
2.7	Adsorção e materiais adsorventes	12
2.8	Métodos de caracterização do material.....	15
2.9	Aplicabilidade das técnicas de tratamento	15
2.10	A espécie <i>Terminalia catappa</i> Linn	16
3	Objetivos gerais	18
3.1	Objetivos específicos	18
4	Parte experimental	19
4.1	Vidraria e limpeza.....	19
4.2	Soluções e reagentes.....	19

4.2.1	Reagentes	20
4.2.2	Soluções	20
4.2.3	Curva de calibração	21
4.3	Preparo do material.....	22
4.4	Caracterização do material	23
4.5	Condições experimentais utilizadas na quantificação das espécies metálicas por FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama).....	25
4.6	Experimentos de adsorção das espécies metálicas em amostras aquosas.....	26
4.6.1	Estudo da influência do pH na adsorção das espécies metálicas	26
4.6.2	Estudo cinético	26
4.6.3	Determinação da capacidade máxima de adsorção.....	27
4.7	Experimento de pré-concentração em coluna (leito fixo)	27
4.7.1	Influência da vazão de percolação da amostra	28
4.7.2	Influência da concentração do eluente	29
4.7.3	Influência do volume de eluente	29
4.7.4	Determinação da capacidade de reutilização da coluna.....	29
5	Resultados e discussão	30
5.1	Caracterização do material	30
5.2	Experimentos de adsorção das espécies metálicas.....	43
5.3	Experimentos de adsorção em fluxo (pré-concetração).....	54
6	Conclusão.....	58
	Referências.....	60

1 INTRODUÇÃO

Na última década, temas relacionados à qualidade de recursos naturais e fontes antrópicas de substâncias tóxicas e nocivas à saúde foram abordados de maneira relevante, assim como, as consequências que trazem para os seres vivos e as maneiras de amenizar os danos e remover tais substâncias.

Além de efluentes domésticos, os recursos hídricos também recebem efluentes industriais, nos quais a água pode participar do processo de produção, envolvendo reações químicas, dissolução de compostos contendo substâncias tóxicas. Embora efluentes domésticos também sejam responsáveis por degradar a qualidade da água, pois podem conter além da elevada carga orgânica, algumas espécies inorgânicas, como espécies metálicas, por exemplo, os efluentes industriais o fazem em uma escala muito superior.

O interesse, não só no campo científico, como também da população de maneira geral, está na conscientização da escassez dos recursos naturais não renováveis e na maneira como as indústrias, governo e outras entidades lidam com problemas relacionados ao descarte inadequado de efluentes no ambiente.

A palavra sustentabilidade tem aparecido frequentemente na mídia, em trabalhos científicos e no meio industrial, fato a partir do qual é possível observar que está surgindo uma maior preocupação a respeito da mesma.

Para fins didáticos é possível dividir o ambiente em três compartimentos, sendo eles: solo, água e ar. Embora na prática essa divisão não seja possível, pois todos estão intimamente conectados à ponto das mudanças ocorridas em um deles gerar consequências em outro compartimento em algum momento. Com base nisso, sabe-se que todos contaminantes presentes nos efluentes lançados no ambiente terão como destino final o solo e a água (coluna d'água e sedimentos).

Todos recursos naturais são fundamentais para a sobrevivência no Planeta, entretanto, a água é o veículo de transporte de contaminantes e essencial a vida de qualquer ser vivo. Desta forma, a investigação e desenvolvimento de métodos que possam ser aplicados na remoção de contaminantes de amostras aquosas são de extrema importância nos dias atuais e para o futuro, a fim de garantir suprimento de água com qualidade para as próximas gerações. Logo, o estudo aqui realizado é de suma importância para desenvolver novas técnicas analíticas de preparo de amostras e, até mesmo, remoção de espécies metálicas nos corpos hídricos.

De acordo com a Figura 18, pode ser observado que, embora os parâmetros tenham sido otimizados somente para o íon cobre(II), estes também propiciaram uma recuperação quantitativa das demais espécies metálicas adsorvidas na coluna. Levando em consideração a recuperação obtida para as espécies metálicas e também a concentração inicial, calculou-se o fator de pré-concentração, o qual ficou em torno de 6,5 vezes.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos utilizando *Terminalia catappa* Linn como adsorvente, mostrou-se satisfatório em diversos fatores. A faixa de pH em que a carga da superfície é nula, 5,73 a 8,84 está localizada no pH comum da maioria dos recursos hídricos brasileiro. Isto faz com que o material seja fácil de aplicar em qualquer tipo de manancial.

Quando comparado com demais materiais disponíveis na literatura, a *Terminalia catappa* está entre os melhores bioadsorventes de espécies metálicas. Para alguns metais, por exemplo, Cobre e Cádmio o material apresentou-se muito melhor que os demais trabalhos aqui comparados. Os experimentos realizados na aplicação do material em leito fixo, mostraram que o material é um ótimo pré-concentrador de espécies metálicas de fácil manuseio e preparo, cujo a capacidade de pré concentração chegou a ordem de 6,5 vezes. A utilização do material em coluna empacotada, demonstrou possibilidade de reutilização por até 15 ciclos, fator este que merece ser destacado devido a facilidade operacional que isso impõe ao sistema, não sendo necessário o empacotamento de uma coluna a cada ciclo.

Um fator importante que podemos destacar é que o material pode ser utilizado como um pré-concentrador de espécies metálicas assim como pode ser utilizado

como sistema de tratamento de áreas contaminadas através de colunas em fluxo ou disperso no meio, inclusive tornando possível a realização de experimentos *in-situ* minimizando a manipulação da amostra.

REFERÊNCIAS

ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A.A.; SAYED, F.A.; ALMEDOLAB, A.; ABOELGHAIT, K.M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husks as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, monitoring & management**, v. 6, p. 176-183, 2016.

ALI, E.N.; ALFARRA, S.R.; YUSOFF, M.M.; RAHMAN, M.F. Environmentally friendly biosorbent from Moringa Oleifera leaves for water treatment. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, p. 165-169, 2015.

ALVES, N. V. **Desenvolvimento de Métodos de Extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera como bioadsorvente**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

ANGEL, M. H.; BACALLAO, L. G.; DOMÍNGUEZ, D. M. R.; PADILLA, D.O. ALMENDRO. La índia: Potencial biológico valioso. **Revista Cubana Investigación Biomédica**, v. 22, n. 1, p. 41-47. 2003.

ANJOS, J.A.S.A. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/ BA**. Tese de Doutorado em Engenharia Mineral – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, p. 328, 2003.

AZOUAOU, N.; SADAQUI, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 126-134, 2010.

BARRET, P. E.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in Porous Substances. I. Computation from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p.373 – 380, 1951.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, tradução: RECIO, M. A. L.; CARRERA, L. C. M.; 2ª ed. Bookman, p. 622, Porto Alegre, 2002.

BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. **Colloids and Surfaces A**, Physicochemical and Engineering Aspects, v. 201, p. 143-150, 2002.

BOTTÉ, S.E., HUGO FREIJE, R. & MARCOVECCHIO, J.E. Dissolved Heavy Metal (Cd, Pb, Cr, Ni) Concentrations in Surface Water and Porewater from Bahia Blanca Estuary Tidal Flats. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v.79, p.415 – 421, 2007.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Métodos de tratamento. **Manuais de tratamento de águas residuais industriais**, São Paulo, cap. 2, p. 20 – 32, 1979.

BRANCO, S. M. Efeitos biológicos da poluição. **Hidrobiologia aplicada a engenharia sanitária**, São Paulo, cap. 8, ed. 2, p. 348 - 351, 1978.

BRETSCHNEIDER, B.; KURFURST, J. Air pollution control technology. Prague. **Elsevier**, p. 296, 1987.

BUENO, G. W.; MARENGONI, N. G.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; BOSCOLO, W. R.; TEIXEIRA, R. A. Estado trófico e bioacumulação do fósforo total no cultivo de peixes em tanques-rede na área aquícola do reservatório de Itaipu. **Acta Scientiarum Biology Science**, v. 30, n. 3, p. 237-243, 2008.

BURGER, J.; GAINES, K. F.; BORING, C. S. ; STEPHENS JR, W. L.; SNODGRASS, J. Mercury and Selenium in Fish from the Savannah River: species, trophic level, and locational Differences. **Environmental Research**, v. 87, p. 108-118, 2001.

CASTRO, G. R.; ALCANTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; ROCHA, J. C. Synthesis, characterization, and determination of metals ions adsorption capacity of cellulose modified with p-aminobenzoic groups. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 329-334, 2004.

CASTRO, R.S.D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P.M.; SAEKI, M.J.; ZARA, L.F.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: Preconcentration of metals ions with a fruit waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3446-3451, 2011.

CASTRO, G. R. et al. Cassava use for environmental purpose: removal of metal species from water. In: MOLINARI, F. P. (Ed.). **Cassava: production, nutritional properties and health effects**. New York: Nova Publishers, 2014. cap 1, p.19. (Food and Beverage Consumption and Health)

CAJUSTE, L. J.; CARRILLO, G. R.; COTA G. E.; LAIRD, R. J. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57-58, p. 763-771, 1991.

CARMO, A.A.F.S.; ARAÚJO, W.S.; BERNARDI, A.C.C.; SALDANHA, M.F.C. **Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa solos**. Rio de Janeiro, 2000.

CAVALCANTE, M. A.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; TEIXEIRA, V. A. M. Características físicas químicas da Castanhola, *Terminalia catappa* L. **Ciência Agrônômica**, v. 17, n. 1, p. 111-116, 1986.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. **Editora da USP – Moderna I**, São Paulo, p.377, 1981.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Belo Horizonte, Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, 2010.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR, A. C.; SOUZA, R. F. F.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**. Umuarama, Vol. 3, p. 291 – 317, 2014.

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

CROW, D. R. Principles and applications of electrochemistry. **Blackie Academic & Professional**, London, n. 4, 1994.

DA SILVA, L.P.; HIRUMA-LIMA, C.A. **Avaliação dos mecanismos de ação envolvidos nas atividades antiulcerogênica e cicatrizante do extrato etanólico obtido a partir das folhas de *Terminalia catappa* L. (COMBRETACEAE)**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Farmacologia do Instituto de Biociências de Botucatu, Botucatu, SP, 2012.

DABROWSKI, A. Adsorption – From theory to practice. **Advances in colloid and interface Science**. v. 93, n.1, p. 135-224, 2001.

ELDER, J.F. Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems - A Review of Principles and Concepts. **U.S. Geological Survey Circular**, p.1013, 1988.

FARIA, P. C.; ÓRFÃO, J. J.; PEREIRA, M. F.; Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, p. 2043-2052, 2004.

FRANCIS, J.K. *Terminalia catappa*. **Rio Piedras: Institute of Tropical Forestry**, p. 4, 1989.

GE, Y.; XIAO, D.; LI, Z.; CUI, X. Dithiocarbamate functionalized lignina for eficiente removal of metallic ions and the usage of the metal-loaded bio-sorbents as potential free radical scavengers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 2136-2145, 2014.

GILMAN, E. F.; WATSON, D. G. *Terminalia catappa* tropical-almond. Gainesville: **Institute of Food and Agricultural Sciences**, University of Florida, 1994.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2011.

GONÇALVES JR.; A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Inclusão Social**, v.6, n.2, 2013.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

GURGEL, L. V. A. Q.; JUNIOR, O.K.; GIL, R.P.F.; GIL, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3077-3083, 2008.

GURGEL, L. V.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 142-149, 2009.

HAMMER, M. J. Tratamento D'Água: **Sistemas de Abastecimentos de água e esgotos**, Rio de Janeiro, cap. 7, p. 238 – 311, 1979.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115 - 124, 1998.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v.76, p. 183 – 191, 1998.

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

HO, W.; LEE, T.; GAN, O. **Tuning of multiloop PID controllers based on gain and phase margins specifications**. In proceedings of 13th IFAC World Congress, p. 211-216, 1996.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Porto Alegre: **Editora Bookman**, p.472 - 476, 2009.

JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; BARBOSA, R.C.; MARTINES, M. A. U.; JORGE, S. M. A.; SILVA, A. C. P.; SCHNEIDER, J. F.; CASTRO, G. R. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu (II) from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 356-362, 2014.

JORGETTO, A.O.; SILVA, A.C.P.; WONDRAČEK, M.H.P.; SILVA, R.I.V.; VELINI, E.D.; SAEKI, M.J.; PEDROSA, V.A.; CASTRO, G.R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. **Applied Surface Science**, v. 345, p.81-89, 2015.

KAPPOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Niger*. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 221-227, 1997.

KARIUKI, Z.; KIPTOO. J.; ONYANCHA, D. Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass "*Lepiota Hystrix*". **South African Journal of Chemical Engineering**, v.23, p. 62 – 70, 2017.

KELLER, JÜRGEN & STAUDT, REINER. **Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorption isotherms**, 1ª Edição, 2005, Springer;

LAGERGREN, S., About the theory of so called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p.1-39, 1898.

LARSON, K. A.; WEINCEK, J. M., Mercury removal from aqueous streams utilizing micro emulsion liquid membranes. **Environmental Progress**, v. 11, n. 2, p. 456-464, 1994.

LIBÂNIO, M. Disponibilidade hídrica. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Ed. 1, Campinas, cap. 1, p. 12 - 13, 2005.

LIBÂNIO, M. Características das águas naturais. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Ed. 1, Campinas, cap. 2, p. 38 – 41, 2005.

LIBÂNIO, M. Poluição e contaminação de mananciais. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Ed. 1, Campinas, cap. 4, p. 89, 2005.

LIBÂNIO, M. Tecnologias de tratamentos. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Ed. 1, Campinas, cap. 5, p. 100 – 115, 2005.

LI, Q.; ZHAI, J.; ZHANG, W.; WANG, M.; ZHOU, J. Kinetic Studies of Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from Aqueous Solution by Sawdust and Modified Peanut Husk. **Journal of Hazardous Materials**. v.141, p.163 - 167, 2006.

LIM, C. W.; SONG, K.; KIM, S. H. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 24-28, 2012.

MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Utilização de carvão adsorvente para a remoção de íons ferro em águas naturais**, Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade –SC, 2008.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**. São Paulo: Produquímica, p. 95, 1994.

MARIN, A.B.P.; ORTUNO, J.F.; AGUILAR, M.I.; MESEGUER, V.F.; SÁEZ, J.; LIORÉNS, M. Use chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste. **Biochemical Engineering Journal**, v.53, p.2-6, 2010.

MASEL, R. I. Principles of adsorption an reaction on solid surfaces. New York. **Jhon Wiley & Sons**. p. 804, 1996.

MELO, J.C.P.; FILHO, E.C.S.; SANTANA, S.A.A.; AIROLDI, C. Synthesized cellulose/succinic anhydride as an ion exchanger. Calorimetry of divalent cations in aqueous suspension. **Thermochimica Acta**, v. 524, p. 29-34, 2011.

MEMON, F. N.; AYYILIDIZ, H. F.; KARA, H.; MEMON, S.; KENAR, A.; LEGHARI, M. K.; TOPKAFA, M.; SHERAZI, S. T. H.; MEMON, N. A.; DURMAZ, F.; TARHAN, I. Application of central composite design for the optimization of on-line solid phase extraction of Cu²⁺ by calix [4] arene bonded silica resin. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 146, p. 158-168, 2015.

MENESES, T. S. **Fauna, pesca e contaminação por metais pesados em pescado no litoral de Sergipe**. Dissertação de Mestrado em Saúde e Ambiente – Universidade Tiradentes, Aracajú, 2008.

MORI, M.; SUZUKI, T.; SUGITA, T.; NAGAI, D.; HIRAYAMA, K.; ONOZATO, M.; ITABASHI, H. Heavy metal adsorptivity of calcium-alginate-modified diethylenetriamine-silica gel and its application to a flow analytical system using flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 840, p. 42-48, 2014.

MOURA, C. L. **Distribuição de Metais Pesados (Cr, Cu, Ni e Zn) em Sedimentos de Fundo do Rio Embu-Mirim - SP**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2002.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MONTEIRO, L. R.; COSTA, V.; FURNESS, R. W.; SANTOS, R. S. Mercury concentrations in prey fish indicate enhanced bioaccumulation in mesopelagic Environments. **Marine Ecology progress series**, v. 141, p. 21-25, 1996.

MURESEANU, M.; REISS, A.; STEFANESCU, I.; DAVID, E.; PARVULESCU, V.; RENARD, G.; HULEA, V. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. **Chemosphere**, v. 73, p. 1499–1504, 2008.

MURUGAN, S. S.; KARUPPASAMY, R.; POONGODI, K.; PUVANESWARI, S. Bioaccumulation pattern of zinc in freshwater fish *Channa punctatus* (Bloch.) after chronic exposure. **Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 8, p. 55-59, 2008.

MUTO, E. Y.; SOARES, L. S. H.; SARKIS, J. E. S.; HORTELLANI, M. A.; PETTI, M. A. V.; CORBISIER, T. N. Biomagnificação de mercúrio na teia trófica marinha da baixada Santista (SP). **Oceanografia e Políticas Públicas**, v. 43, p. 12-17, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, 1º ed, Fortaleza, 2014.

NORMAN, L.; WORMS I. A. M.; ANGLES, E.; BOWIE, A. R.; NICHOLS C.M.; NINH PHAM, A.; SLAVEYKOVA V. I.; TOWNSEND, A. T.; WAITE, T. D.; HASSLER, C. S. The role of bacterial and algal exopolymeric substances in iron chemistry, **Mar Chem**, v. 173, p. 148-161, 2015.

OLIVEIRA, J. T. A.; VASCONCELOS, I. M.; BEZERRA, L. C. N. M.; SILVEIRA, S. B.; MONTEIRO, A. C. O.; MOREIRA, R. A. Composition and nutritional properties of seeds from *Pachira aquatic Aubl*, *Sterculia striata St Hil et Naud* and *Terminalia catappa* Linn. **Food Chemistry**, v. 70, N. 2, p. 185-191, 2000.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1073-1081, Abr. 2008.

PEIL, G.H.S; KUSS, A.V.; GONÇALVES, M. do C.F. Avaliação da qualidade bacteriológica da água utilizada para abastecimento público no município de Pelotas – RS. **Brasil. Rev. Ciência e Natura**, v. 37, n. 1, p. 79-84. Jan. 2015.

PETERSON, M. S.; Johnson, A. H. **Encyclopedia of food science**, vol. 2, p.100-125, 1978.

QUEIROZ, M. T. A. **Bioacumulação de metais pesados no Rio Piracicaba, Minas Gerais, aplicando a análise por ativação Neutrônica Instrumental**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2006.

RODRIGUES, C. C. **Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado**. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, p. 134, 2002.

ROSSETE, A. L. R. M.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Organic sulfur oxidation to sulfate in soil samples for total sulfur determination by turbidimetry. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 6, p. 2547-2553, 2008.

RIVERA-UTRILA, J.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M.A.; MORENO-CASTILLA, C. Activated carbon surface modification by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, p. 1209-1215, 2001.

SAEED, A. M. L. & AKHTAR, M. W. Removal and recovery os lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni and Zn) solutions by crop miling waste (black gram husk), **Journal of Hazardous Materials**, v.117, p. 65-73, 2005.

SAFINEJAD, A.; CHAMJANGALI, M.A.; GOUDARZI, N.; BAGHERIAN, G. Synthesis and characterization of a new magnetic bio-adsorbent using walnuts shell powder and its application in ultrasonic assisted removal of lead. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p.1429-1437, 2017.

SANTOS, M. D.; TERUMI, C.; BLAT, T.; Teor de flavonoides e fenóis totais em folhas de *Pyrostegia venusta Miers*. de mata de cerrado. **Brazilian Journal of Botany**, v. 21, n. 2, 1998.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Adsorption Characteristics of Cu (II) and Pb (II) onto Expanded Perlite from Aqueous Solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 387 - 394, 2007.

SILVA, A. C. P.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; SCHNEIDER, J. F.; PEDROSA, V. A.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Characterization of Corn (*Zea mays*) leaf powder and its adsorption properties reagarding Cu (II) and Cd (II) from aqueous samples. **Bioresources**, v. 10, p. 1099-1114, 2015.

SILVA FILHO, C. J.; FREITAS, D. L.; SEOLATTO, A. A. **Avaliação da eficiência da adsorção de chumbo, cádmio e crômio pela biomassa da casca do pequi**. In:

63ª Reunião Anual da SBPC, Goiânia. Anais/Resumos da 62ª Reunião Anual da SBPC, 2011.

SOUSA, A. C. A. **Política de Saneamento no Brasil: atores, instituições e interesse.** Tese de doutorado – Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2011.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da Casca de Coco Verde Como Adsorvente na Remoção de Metais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1153-1157, 2007.

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)**, 2006. Disponível em: <<http://www.traditionaltree.org>>, Acesso em: 20 maio 2018.

TÓTH, J.; TOMÁS, J.; LAZOR, P. **The evaluation of bioavailability of cadmium, lead, copper, zinc and chromium in heavily contaminated fluvisoil.** Slovak Agricultural University, Nitra, 2002.

TRAN, H.T.; VU, N.D.; MATSUKAWA, M.; OKAJIMA, M.; KANEKO, T.; OHKI, K.; YOSHIKAWA, S. Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice passies in Vietnam. **Journal of Enviromental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2529-2535, 2016.

YALÇINKAYA, Y.; SOYSAL, L.; DENIZLI, A.; ARICA, M. Y.; BEKTAS, S.; GENÇ, O. Biosorption of cádmium form aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 31-40. 2002.

WANG, W., LIU, P., ZHANG, M., HU, J. & XING, F. The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement, **Open Journal of Composite Materials**, v. 2, n. 3, p. 104-112, 2012.

WANG, X.; JING, S.; LIU, Y.; QIU, X.; TAN, Y. Preparation of dithiocarbamate polymer brush grafted nanocomposites for rapid and enhanced capture of heavy metal ions. **RSC Advances**, v. 7, p. 13112-13122, 2017.

WANG, L.; CHENG, C.; TAPAS, S.; LEI, J.; MATSUOKA, M.; ZHANG, J.; ZHANG, F. Carbon dots modified mesoporous organosilica as an adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenol and heavy metal ions. **Journal of Materials Chemistry**, A3 (25), p. 13357-13364, 2015.

WANG, W.; LIU, P.; ZHANG, M.; HU, J.; XING, F. The pore Structure of Phosphoaluminate Cement, **Open Journal of Composite Materials**, v. 2, p. 104 – 112, 2012.