

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 ^{13}C (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 biosorventes. O material aqui estudado, se mostrou eficiente na aplicação de pré-concentração de espécies metálicas em solução aquosas.

Palavras-chave: Adsorção, dessorção, bioadsorção

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 isotermas de acordo com a IUPAC (KELLER e STAUDT (2005)).....	40
Figura 9. Isoterma 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 H- ¹³ C-NMR e ¹³ 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.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Recursos hídricos

Uma das substâncias mais importantes para a manutenção da vida terrestre, a água está presente em todos os estados físicos e distribuída em todo planeta Terra. Sendo que, de toda água existente no Planeta 97% corresponde a reservatórios de água salgada não sendo adequada para o consumo sem prévio tratamento de dessalinização (LIBÂNIO, 2005; PEIL et al., 2015). O restante (3%) corresponde a água doce, sendo distribuída em locais como a atmosfera (5,5%), umidade dos solos (33%), cursos d'água (0,5%) e lagos (56%).

Um exemplo da falta de disponibilidade de água doce, em alguns períodos do ano, e uso de tecnologias para dessalinização pode ser encontrado no Brasil, mesmo havendo abundância de água doce. Na região do arquipélago de Fernando de Noronha, estado de Pernambuco, durante os períodos de escassez de chuva o uso da tecnologia de dessalinização tem se tornado um fator de grande impacto econômico (LIBÂNIO, 2005).

2.2 Contaminação dos recursos hídricos

A grande preocupação relacionada a água consiste na sua disponibilidade e problemas ligados a poluição, uma vez que a maior dela utilizada para abastecimento público é oriunda de cursos superficiais e águas subterrâneas, cujas fontes de captação recebem algum tipo de efluente (LIBÂNIO, 2005).

Além dos sais dissolvidos, como no caso de águas oceânicas, outras substâncias presentes na água podem classificá-la ou não como adequada para o

consumo humano, como por exemplo, águas que recebem efluentes contendo substâncias tóxicas como metais pesados e/ou agrotóxicos e seus derivados (LIBÂNIO, 2005).

2.3 Espécies metálicas

De maneira geral, as espécies metálicas podem ser divididas em tóxicas e potencialmente tóxicas. O primeiro tipo corresponde àquelas espécies que não estão associadas a nenhuma atividade biológica e que manifestam efeitos deletérios sobre a saúde mesmo em baixas concentrações. Como exemplo de espécies metálicas tóxicas pode-se citar o chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), arsênio (As), entre outras. Espécies metálicas potencialmente tóxicas são aquelas que possuem atividade biológica definida, como por exemplo, zinco (Zn), cobre (Cu) e cobalto (Co). No entanto, quando presentes em concentrações acima de um nível ótimo também podem manifestar efeitos deletérios ao organismo (MENESES, 2008).

Quando a presença natural destes metais nos meios aquáticos se dá a níveis de traços, estes são denominados de metais ou elementos traço como, por exemplo, o cádmio, chumbo, cobre e níquel (MENESES, 2008). A descrição de metais traço é, também, determinada como elementos traços devido à pequena porção dissolvida naturalmente nos mananciais (MENESES, 2008, QUEIROZ, 2006).

Todas as espécies metálicas, estão presentes no ambiente, seja na água ou no solo. Alguns possuem origem natural onde estão presentes nas águas subterrâneas e superficiais na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos de metais, como é o caso do ferro (Fe) e do manganês (Mn) que são provenientes da decomposição de seus minérios (LIBÂNIO, 2005).

Ao contrário dos elementos da tabela periódica capazes de formar compostos orgânicos tóxicos, os metais apresentam como característica única a não degradabilidade, podendo ser bioacumulado em organismo manifestando sua toxicidade (BAIRD et al., 2002).

No meio aquático os metais são dispostos nas formas solúveis, adsorvidos em sedimentos em suspensão, complexado, precipitado nos sedimentos e absorção biológica apresentando a principal rota dos metais no meio aquático (ELDER, 1988).

De todas as formas disponíveis, a adsorção é a forma que prevalece no meio aquático devido à forte afinidade pelos oxihidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica particulada e outros minerais além do fator de altos níveis de pH contribuindo, assim, para que fiquem fixados no sedimento de fundo (ELDER, 1988; MOURA, 2002).

Por se tratar de um dos elementos mais abundantes do planeta, o ferro é comumente encontrado em reservatórios nas formas solúveis (Fe^{2+}) e, na presença de grande quantidade de oxigênio dissolvido, as formas insolúveis (Fe^{3+}), sendo que o ferro na forma insolúvel dá característica marrom avermelhada para água (LIBÂNIO, 2005).

Tanto o ferro quanto o manganês não apresentam problemas de ordem sanitária fazendo com que todo controle exigido pelas legislações ambientais para água de consumo humano trata-se de efeitos de caráter estético. No entanto, não só o ferro e manganês estão presentes nos mananciais superficiais e subterrâneos (LIBÂNIO, 2005). Outros metais têm suas presenças devido ao intenso despejo de efluentes industriais, domésticos, mineração, garimpos e da lixiviação de solos urbanos contaminados (Figura 1) (CAJUSTE et al, 1991; GOMES & SATO, 2011; MORAES & JORDÃO, 2002).

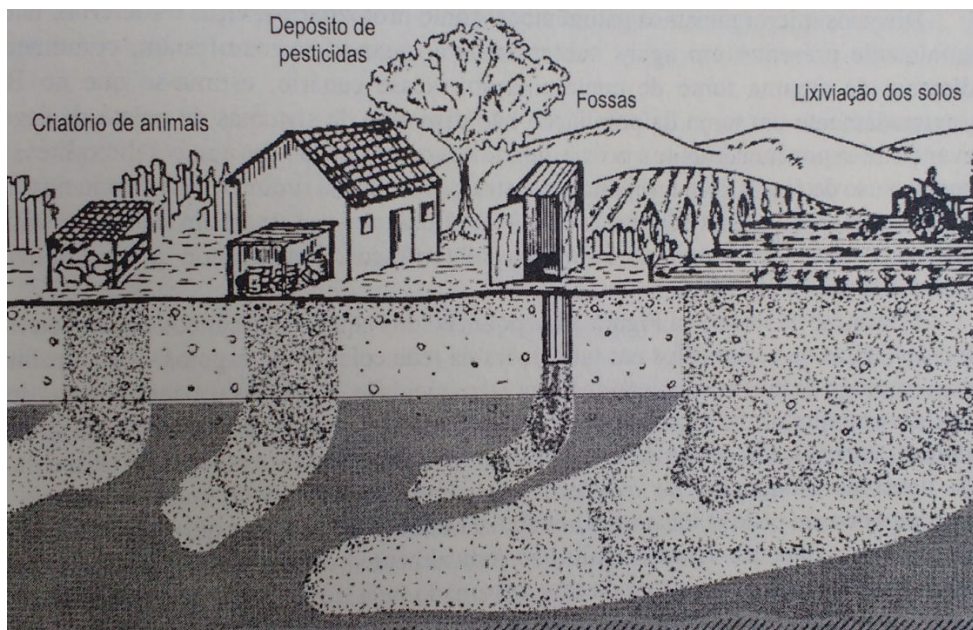


Figura 1. Fontes de poluição de origem agrícola nos mananciais subterrâneos (LIBÂNIO, 2005)

Atualmente muitos processos vêm sendo aprimorados, no sentido de minimizar a geração de resíduos e melhorar a eficiência dos tratamentos, tornando-se mais sustentáveis. Apesar disso, a não degradabilidade deste tipo de contaminante é uma característica preocupante, pois fenômenos de bioacumulação e biomagnificação podem ocorrer, mesmo estando presentes em concentrações baixas. Por esta razão e pelos efeitos que podem se manifestar na saúde dos organismos vivos seu monitoramento é de extrema importância (MENESES, 2008).

2.4 Principais metais de origem antrópica

Dentre as espécies metálicas mais amplamente utilizadas, de origem antrópica e que atingem as águas naturais por meio do descarte inadequado pode-se citar o cádmio, chumbo, níquel e cobre, as quais apresentam as seguintes características:

2.4.1 Cádmió (Cd^{2+})

Trata-se de um íon metálico carcinogênico com elevada capacidade de ser bioacumulado em organismos aquáticos e, em condições naturais, nos reservatórios de água doce apresenta-se na forma de sulfitos e/ou formas iônicas sob concentrações mínimas a níveis de traço (BRAILE & CAVALCANTI, 1979; CASTRO, 2006; ANJOS, 2003).

Dentre as maiores fontes de poluição por este elemento, pode-se destacar a produção de equipamentos eletrônicos, indústrias de peças de automóveis, pigmentos, praguicidas, baterias, subprodutos da mineração de zinco, indústria de cimento, dentre outras (CASTRO, 2006).

Dentre os males causados pelo contato direto com este elemento pode-se destacar problemas de disfunção renal, hipertensão, câncer e doenças crônicas em humanos (LARSON & WEINCEK, 1994).

2.4.2 Chumbo (Pb^{2+})

Trata-se de um íon metálico com característica cumulativa que apresenta grande capacidade de assimilação por toda biota, sendo bioacumulado inclusive pelo homem (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

A ingestão do chumbo pelo homem pode ocasionar alterações no sistema nervoso, sistema circulatório e problemas renais. Uma das doenças mais comuns da contaminação por este metal é o saturnismo, que ocorre quando o metal atinge o sistema nervoso central, cujos sintomas em seres humanos incluem tonturas, dor de cabeça, irritação nos olhos e pele (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

Atualmente, uma das grandes fontes de exposição humana à metais está focado nas grandes mineradoras através de seus rejeitos que interferem nos processos químicos e biológicos do ecossistema (GUILHERME *et al.*, 2005).

A presença deste metal no ambiente aquático diminui drasticamente a biodiversidade de organismos, uma vez que algumas espécies são pouco toleráveis e as demais são dependentes destas pouco toleráveis (BRANCO, 1978).

Dentre as maiores fontes de contaminação por chumbo, destacam-se as regiões mais industrializadas, que concentram mais atividades como a extração de minérios, geração de efluentes, uso de impressoras, tinturarias, fabricação de outros sais de chumbo, fósforo, explosivos, pigmentos, bateria, aditivos, ligas metálicas e litografia. Além destas, outras fontes corriqueiras de contaminação por chumbo no dia-a-dia são os alimentos, ar, água e fumaça de tabaco e devido a corrosões de tubulações constituída por este elemento (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

2.4.3 Cobre (Cu^{2+})

O cobre é encontrado naturalmente em água superficiais, subterrâneas e na água do mar na forma livre e/ou complexos. Seus compostos geralmente são usados como pesticidas e fungicidas na agricultura o que causa contaminação de solos e mananciais superficiais (BRANCO, 1978).

Outros meios de contaminação por cobre se dão através da galvanoplastia do alumínio, tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas, curtimento, pigmentos, corrosão de tubulações de latão e efluentes domésticos e industriais (BRAILE & CAVALCANTI, 1979; TOTH *et al.* 2002).

De forma semelhante ao chumbo, a presença deste metal pode causar a diminuição da biodiversidade na vida aquática. Além dos peixes, algas e fungos são extremamente sensíveis à presença de cobre na vida aquática (BRANCO, 1978).

Em humanos e toda biota as altas concentrações de cobre podem atingir o sistema nervoso central, ocorrer à corrosão de mucosas e causar problemas hepáticos e renais (CASTRO, 2006).

2.4.4 Níquel (Ni^{2+})

Trata-se de um metal que não apresenta caráter de bioacumulação, no entanto, quando ingerido em excesso por meio de vegetais, água ou alimentos, pode causar, em humanos, câncer de pulmão, próstata, nariz, laringite, embolia pulmonar, náuseas, tonturas, asma, bronquite, desordens cardíacas, comprometimento dos fígados e reações alérgicas (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

Possui grande utilidade na fabricação de tintas, vernizes, cerâmicas, baterias, catalisadores, produção de moedas, joias, motores mecânicos, eletrônicos, entre outros, sendo que sua predominância no meio ambiente se dá pelos seus sais de enxofre, arsênio e ferro com valência II (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

2.5 Toxicidade dos metais

Algumas espécies aquáticas em que os metais não agredem de imediato a qualidade de vida dos organismos, estes atuam como bioacumuladores de metais, fazendo que a concentração dos metais seja aumentada em cada nível trófico da cadeia alimentar (BUENO et al, 2008; MONTEIRO et al, 1996; MURUGAN et al, 2008).

Nos humanos, embora o consumo de peixes ser considerado saudável, o consumo excessivo de animais contaminados pode acarretar sérios problemas à saúde. Estas contaminações são oriundas de águas contaminadas por metais, os quais são bioacumulados nos peixes, levando ao aumento da concentração no momento da ingestão desses metais (MENEZES, 2008; BURGER et al, 2001; MUTO et al, 2011).

Dentre as diversas doenças que a contaminação por metais pode causar, de acordo com a literatura (LARSON & WEINCK, 1994) vários sintomas foram verificados em relação à saúde humana, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Principais efeitos ocasionados à saúde humana pela ingestão de Cd(II), Pb(II), Cu(II) e Ni(II)

Metal	Símbolo	Potencial efeitos
Cadmio	Cd	Disfunção renal, distúrbios imunológicos, enfisema pulmonar e osteoporose
Chumbo	Pb	Alteração neurológica, distúrbios em enzimas, febre, náuseas
Cobre	Cu	Vômitos, hipotensão, icterícia, coma e morte
Níquel	Ni	Disfunção renal, Câncer de pulmão, desordens cardíacas

Fonte: Larson & Weinck, 1994.

Quaisquer que sejam os despejos industriais, domésticos ou agrícolas, poderão resultar em alterações nas condições físicas e químicas no corpo hídrico, as quais podem ter consequências negativas à qualidade de vida de toda biota presente (HAMMER, 1979).

Quando se realiza uma adição externa de qualquer substância/ composto, seja orgânico e/ou inorgânico do meio, dizemos que o meio encontra-se contaminado. Em casos dessa adição afetar a qualidade de vida dos organismos que nela vivem, dizemos então que o meio está poluído (HAMMER, 1979).

2.6 Tipos de tratamento

Os métodos mais comuns empregados nos tratamento de água, conteúdo espécies metálicas dissolvidas, são: precipitação química, oxidação, redução, filtração e troca iônica (BENGUELLA & BENAÏSSA, 2002; YALCINKAYA et al, 2002) (MADEIRA et al, 2002). Em um processo de precipitação química, os metais são removidos por meio do ajuste de pH para 9-10 formando precipitados de carbonatos e/ou hidróxidos seguido da remoção do lodo formado (HAMMER, 1979). Enquanto em um processo de troca iônica, os fenômenos envolvidos são adsorção de um íon em uma superfície e dessorção de outro íon (DABROWSKI, 2001).

Com base no fenômeno de adsorção/dessorção, estudos apontam que alguns tecidos vegetais como a casca de coco verde, casca de mandioca, casca de pequi, casca de banana, casca de amendoim, cogumelos, algas, algumas sementes e raízes de plantas estão sendo utilizados como adsorventes, no caso biossorvente, naturais na remoção de algumas espécies metálicas, como por exemplo, cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), cobre (Cu^{2+}), níquel ($^{2+}$), etc. (GONÇALVES JR., 2013; SILVA FILHO et al, 2011; SOUZA et al 2009; CASTRO et al., 2011; ABDELFATTAH et al., 2016; KARIUKI et al., 2017; TRAN et al., 2016).

Embora os método envolvendo adsorção ainda não serem aplicados, em grande escala, pela maioria dos locais que realizam tratamento de água, trata-se de

um método que está de acordo com a química verde. Uma vez que o método de adsorção não requer nenhum tipo de reação química capaz de gerar grandes quantidades de resíduos. O preparo do adsorvente é de forma limpa e o método apresenta baixo custo de preparo e aplicação, o que torna a técnica viável na aplicação em grande escala.

2.7 Adsorção e materiais adsorventes

Adsorção é um fenômeno que pode ser definido como o acúmulo de uma substância sobre uma superfície. Podendo ocorrer em uma única camada (monocamada) ou duas ou mais camadas (multicamada), a adsorção é caracterizada pela interação físico-química entre uma determinada substância e uma superfície sólida (CIOLA, 1981). Em um sistema de adsorção, toda substância a ser adsorvida é denominada adsorvato, enquanto que a superfície que adsorve as substâncias é definida como adsorvente (COELHO et al., 2014; ALVES, 2013).

Dependendo das forças de interações entre adsorvente x adsorvato, o fenômeno da adsorção é classificado como fisissorção ou quimissorção devido às interações físicas e químicas, respectivamente.

Por se tratar de interações com forças fracas de Van de Waals, as adsorções físicas são classificadas como processos reversíveis, ou seja, são interações propícias aos fenômenos de adsorção e dessorção na superfície. Além disso, este tipo de adsorção é característico de adsorções do tipo multimolecular, por ocorrer em diversas camadas na superfície do material sólido (CLARK, 2010; CROW, 1994; BRETSCHENIDER & KURFURST, 1987).

Já os processos de quimissorção, adsorção química, são caracterizados por processos onde há formação de uma única camada na superfície do material por se tratar de ligações químicas envolvendo o compartilhamento de elétrons entre espécies existentes na superfície do adsorvente e o adsorvato. Devido a estas interações apresentarem um caráter forte de energia, este fenômeno é classificado, na maioria dos casos, como processo irreversível (MASEL, 1996; CROW, 1994; RODRIGUES, 2002).

Uma enorme quantidade de trabalhos disponíveis na literatura descreve o uso de diferentes tipos de materiais na remoção de espécies orgânicas e inorgânicas de amostras de água, na qual fenômenos de adsorção envolvendo interações químicas e/ou físicas são responsáveis pela remoção do adsorvato.

Um dos grupos de materiais mais explorado para esta finalidade são os adsorventes que utilizam como matriz a sílica (SiO_2). Esta matriz possui em seu interior grupos siloxanos (Si-O-Si) e em sua superfície grupos silanóis (Si-OH). Estes últimos são responsáveis pela grande reatividade da matriz e possibilita que sua superfície seja modificada por meio de reações químicas (MELO et al, 2011; GURGEL et al, 2008; CASTRO et al, 2004).

Quando são utilizados tecidos vegetais como material adsorvente, estes são designados de biossorventes. Esta técnica tem como princípio a utilização de vasos condutores, no caso das raízes de plantas, que é a principal parte da planta no quesito absorção de nutrientes, água e metais ao seu redor (WEIR & WOODHOUSE, 1980).

Já em plantas aquáticas, o poder de adsorção encontra-se focado nas folhas devido a estas permanecerem em contato direto com a solução contendo os íons dissolvidos (sais e metais dissolvidos) (SCHNEIDER & RUBIO, 1999; SCHNEIDER et al, 2001).

Tanto em plantas aquáticas como em folhas de plantas terrestres o principal grupo orgânico funcional responsável pela adsorção são os grupos carboxila (R-COO-) que, geralmente, encontra-se ligado à algum cátion de sais minerais como, por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} (SCHNEIDER & RUBIO, 1999; SCHNEIDER et al, 2001).

Logo, quando uma determinada planta com tais características de grupos funcionais está sob contato com reservatório aquático na presença de metais dissolvidos, existe uma espontaneidade nas interações de troca entre os cátions de sais minerais (metais alcalinos e alcalinos terrosos) com os cátions de metais de transição dissolvidos, por exemplo, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} (SCHNEIDER & RUBIO, 1999; SCHNEIDER et al, 2001).

Estas interações podem ser facilitadas pela modificação química da superfície do vegetal com moléculas como anidrido succínico, aminas, entre outros. Neste caso, o material passa a apresentar afinidade por espécies metálicas em solução (MELO et al, 2011; GURGEL et al, 2008; CASTRO et al, 2004).

Processos de biossorção em superfícies de materiais oriundos de tecidos vegetais estão diretamente relacionados com as interações eletrostáticas e formação de complexos metálicos entre as espécies metálicas dissolvidas e os grupos funcionais disponíveis (KAPPOR & VIRARAGHAVAN, 1997).

Conhecer a estrutura superficial do material a ser utilizado é de extrema importância, pois a existência de grupos funcionais, a carga superficial, diâmetro de poros e área superficial são características fundamentais no processo de sorção, pois podem estar relacionadas com a eficiência da aplicação do método (KAPPOR & VIRARAGHAVAN, 1997).

2.8 Métodos de caracterização do material

Os métodos de espectrometria na região do infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido os principais métodos de se obter informações sobre a presença de grupos funcionais na superfícies dos materiais que possam atuar no processo de sorção e interação com espécies metálicas em solução (KAPPOR & VIRARAGHAVAN, 1997).

2.9 Aplicabilidade das técnicas de tratamento

O aumento da população e, conseqüentemente, o aumento da necessidade de descarte de resíduos associados a métodos de produção não sustentáveis, tem impulsionado a busca por novas tecnologias que visam a remoção de metais de águas naturais. No geral, uma relação entre os métodos de tratamentos convencionais com o método de biosorção apontam que os métodos tradicionais nem sempre são usuais devido a indisponibilidade física, técnica e/ou econômica.

A técnica de resinas de trocas iônicas é considerada a técnica mais eficaz na remoção de metais dissolvidos uma vez que esta técnica é capaz de reter todos os íons presentes. No entanto, trata-se de um método de custo econômico muito elevado. Neste caso, por se tratar de uma técnica que se assemelha a técnica de troca iônica utilizando resinas sintéticas, a biosorção tem uma grande vantagem devido demandar baixos custos econômicos por se tratar de material, biodegradável e proveniente de recursos renováveis, além do fácil manuseio, preparo e obtenção do vegetal (BENGUELLA & BENAÏSSA, 2002; YALCINKAYA et al, 2002).

2.10 A espécie *Terminalia catappa* Linn

Terminalia catappa Linn, espécie pertencente à família Combretaceae, é considerada uma planta ornamental e, geralmente pode ser encontrada em regiões tropicais e subtropicais (Figura 2) (FRANCIS, 1989; COLLINS et al., 1992).

Conhecida como amendoeira, castanheira, castanhola, chapéu-de-sol, chapéu-de-praia, sete-copas, a espécie pode chegar de 25 a 40 metros de altura e é originária do sul da Ásia, mais precisamente da Índia, Malásia, Filipinas e Indonésia. Foi introduzida no Brasil a fim de utilizá-la para recuperação de áreas degradadas, reflorestamento e arborização urbana e rural (CAVALCANTE et al., 1986; GILMAN & WATSON, 1994; OLIVEIRA et al., 2000; ANGEL et al., 2003; THOMSON & EVANS, 2006).



Figura 2. Árvore *Terminalia catappa* Lin (Fonte: Autor).

Duas vezes por ano as árvores perdem totalmente as folhas (Figura 3) e são tolerantes a ambientes salinos como regiões praianas e restingas, assim se tornou

muito típica nas beiras das praias podendo ser encontrada do norte ao sul do Brasil. Já os frutos servem de alimento para morcegos que ajudam na disseminação das suas sementes (CAVALCANTE et al., 1986; GILMAN & WATSON, 1994; OLIVEIRA et al., 2000; ANGEL et al., 2003; THOMSON & EVANS, 2006).



Figura 3. *Terminalia catappa*: a) Árvore ainda com folhas e início do crescimento das flores e, posteriormente, surgimento do fruto (b). c) Folhas adultas ainda verdes. d) Folha madura prestes a cair e de fundo a biomassa gerada pelas quedas das folhas. (Fonte: Autor)

A abundância da espécie no território brasileiro e a grande biomassa a ser descartada durante as duas quedas de folhas anuais, motivaram a escolha da espécie para o desenvolvimento do trabalho. Além disso, por se tratar de uma espécie de grande porte e possuir folhas grandes e largas, torna-se fácil a obtenção de massa suficiente para o desenvolvimento do trabalho sem afetar a árvore.

As propriedades biológicas de *Terminalia catappa* vêm sendo estudadas em ações anti-inflamatória, antiviral, antidiabética, antitumoral para os humanos, suas folhas são utilizadas em terapias e em forma de chá (PETERSON & JOHNSON, 1978). As folhas se constituem de extratos polares polifenólicos, em especial os taninos. Já foi comprovada a presença destes taninos, tais como o ácido gálico e ácido elágico, mediante cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em plantas

cultivadas em orlas das praias de Santos, estado de São Paulo (DA SILVA & HIRUMA-LIMA, 2012).

3 OBJETIVOS GERAIS

Utilizar folhas da árvore *Terminalia catappa* no preparo, caracterização e aplicação na adsorção de metais em amostras aquosas.

3.1 Objetivos específicos

Levando em consideração os problemas relacionados à contaminação dos recursos hídricos por espécies metálicas, bem como os custos e dificuldades envolvidos no processo de extração de metais em águas contaminadas, o presente trabalho tem os seguintes objetivos específicos.

- a) Preparar o material adsorvente por meio de tratamento simples das folhas obtidas da árvore *Terminalia catappa*.
- b) Caracterizar o material com a finalidade de identificar possíveis grupos que podem atuar na coordenação de espécies metálicas em solução. Para isso, foram utilizadas diferentes técnicas, como por exemplo, FTIR, medida de área superficial pelo método de BET, análise de nitrogênio e enxofre, RMN de ^{13}C e determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}).
- c) Determinar a influência do pH no processo de adsorção das espécies metálicas, determinar o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado e aplicar modelos cinéticos para compreender o mecanismo envolvido. Determinar a capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas em meio aquoso;

- d) Aplicar o material em sistema de pré-concentração e otimizar as variáveis (variação da amostra, concentração do eluente, volume do eluente) visando máxima recuperação e altos fatores de enriquecimento;

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Vidraria e limpeza

Utilizou-se vidraria convencional de um laboratório de química analítica. As quais foram previamente descontaminadas por meio de lavagem com detergente neutro e banho de imersão em solução de ácido nítrico (10% v/v) por 24 horas. Em seguida as vidrarias foram enxaguadas com água ultrapura (Sistema Milli-Q, Direct-Q) e colocadas para secar em estufa de secagem convencional, exceto vidrarias volumétricas que foram secas à temperatura ambiente.

4.2 Soluções e reagentes

Todos os reagentes empregados na realização do presente trabalho foram de grau analítico. Todas as soluções utilizadas foram preparadas no dia, utilizando água ultrapura. Para o preparo das soluções das espécies metálicas, os respectivos sais (nitratos, Sigma-Aldrich) foram pesados e dissolvidos com água para volumes apropriados. Os ácidos utilizados foram previamente destilados em sistema de sub-ebulição (Marconi, Brasil).

4.2.1 Reagentes

- Ácido Nítrico ACS 70% (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de sódio PA (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de Sódio PA ACS (Sigma-Aldrich);
- Solução padrão de Cádmio 1000 mg L⁻¹ (SPEC SOL, Brasil);
- Solução padrão de Chumbo 1000 mg L⁻¹ (SPEC SOL, Brasil);
- Solução padrão de Cobre 1000 mg L⁻¹ (SPEC SOL, Brasil);
- Solução padrão de Níquel 1000 mg L⁻¹ (SPEC SOL, Brasil);

4.2.2 Soluções

- ✓ Ácido Clorídrico 0,1 mol L⁻¹;
- ✓ Ácido nítrico 1 mol L⁻¹
- ✓ Ácido nítrico 2 mol L⁻¹
- ✓ Ácido nítrico 3 mol L⁻¹
- ✓ Ácido nítrico 4 mol L⁻¹
- ✓ Hidróxido de Sódio 0,1 mol L⁻¹
- ✓ Hidróxido de Sódio 1 mol L⁻¹
- ✓ Hidróxido de Sódio 5 mol L⁻¹
- ✓ Solução padrão de Cádmio: 0,5 a 2,0 mg L⁻¹ (para os experimentos em batelada)
- ✓ Solução padrão de Cádmio: 0,1 a 0,5 mg L⁻¹ (para os experimentos em coluna)
- ✓ Solução padrão de Chumbo: 2 a 10 mg L⁻¹ (para os experimentos em batelada)
- ✓ Solução padrão de Chumbo: 0,3 a 1,0 mg L⁻¹ (para os experimentos em coluna)

- ✓ Solução padrão de Cobre: 1 a 7 mg L⁻¹ (utilizada para experimentos de adsorção em batelada)
- ✓ Solução padrão de Cobre: 0,2 a 1,0 mg L⁻¹ (para experimentos em coluna)
- ✓ Solução padrão de Níquel: 1 a 7 mg L⁻¹ (para os experimentos em batelada)
- ✓ Solução padrão de Níquel: 0,3 a 1,0 mg L⁻¹ (para os experimentos em coluna)

4.2.3 Curva de calibração

As soluções padrão utilizadas na construção das curvas de calibração das espécies metálicas foram baseadas no tipo de experimento desenvolvido. Durante os experimentos com o adsorvente disperso, em batelada, foram preparadas curvas de calibração conforme tabela 2. Já os experimento em leito fixo (em coluna), foram preparadas curvas de calibração conforme tabela 3. Todas as curvas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoques de 1000 mg L⁻¹.

Tabela 2. Faixa de concentração de curva de calibração para cada espécie metálica nos experimentos em batelada com o adsorvente disperso.

Íon metálico	Faixa da curva de calibração (mg L ⁻¹)
Cádmio	0,5 a 2,0
Cobre	1 a 7
Chumbo	2 a 10
Níquel	1 a 7

Tabela 3. Faixa de concentração de curva de calibração para cada espécie metálica nos experimentos em leito fixo para pré-concentração de espécies metálicas

Íon metálico	Faixa da curva de calibração (mg L ⁻¹)
Cádmio	0,1 a 0,5
Cobre	0,2 a 1,0
Chumbo	0,3 a 1,0
Níquel	0,3 a 1,0

As faixas escolhidas foram de acordo com a concentração do sobrenadante e eluato das espécies metálicas nos experimentos em batelada e em coluna, respectivamente. Todos os pontos de calibração foram preparadas por diluições apropriadas em ácido nítrico 0,02 mol L⁻¹, a fim de obter um volume final de 50 mL de solução. Todos pontos foram preparados a partir de soluções estoques de 1000 mg L⁻¹ (Specsol, Brasil) de cada elemento.

4.3 Preparo do material

As folhas utilizadas no preparo do biossorvente foram colhidas nas proximidades do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu-UNESP. Após a coleta do material, as folhas foram lavadas com água deionizada e colocadas em sacos de papel para secar. O processo de secagem do material foi realizado em estufa com circulação de ar a 80 °C por 48 horas.

Decorrido o tempo o material foi triturado em moinho de facas e as partículas com diâmetro médio de 63 a 106 µm foram separadas utilizando-se peneiras de inox.

Decorrido esta etapa, o material com granulometria específica foi submetido a um processo de lavagem em sistema soxhlet, utilizando apenas água como solvente para remover qualquer contaminação proveniente do processo de trituração das folhas.

Após lavagem, o material foi seco novamente em estufa e passou por um processo de desfragmentação em almofariz de porcelana, uma vez que durante o processo de lavagem e secagem ocorreu o agrupamento das partículas. Em seguida o material foi transferido para frasco de vidro e estocado em dessecador para uso posterior em coluna empacotada.

4.4 Caracterização do material

A medida de área superficial e diâmetro médio de poro das partículas foi realizada utilizando-se 2,0 g do material em equipamento da marca Micromeritics (Micromeritics Instrument Corporation), modelo ASAP 2010. Análise superficial por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em equipamento da marca Nicolet, modelo Nexus 670 equipado com Smart Collector. O espectro foi obtido utilizando 200 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. O material foi preparado na forma de pastilha, onde utilizou-se 1 mg do material misturado a 500 mg de KBr.

A determinação de enxofre na amostra do adsorvente foi realizada de acordo com o procedimento proposto pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), pelo método de turbidimetria (Carmo et al, 2000). Neste procedimento, uma porção da amostra foi submetida a ácido nítrico (HNO₃) e perclórico (HClO₄), respectivamente. Após a digestão a amostra foi filtrada em papel de filtro qualitativo,

previamente lavado com água ultrapura, e o enxofre foi precipitado na forma de sulfato de bário (BaSO_4) pela adição de cloreto de bário (BaCl_2) (Carmo et. al 2000).

O nitrogênio foi determinado pelo método semi-micro Kjeldahl onde, uma porção da amostra foi digerida com ácido sulfúrico concentrado em bloco digestor à 300 °C. Na sequência, o pH da amostra foi ajustado para $\text{pH} \geq 10$ com hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} . Todo nitrogênio contido na amostra foi destilado e recolhido em ácido bórico para posterior titulação com solução de ácido sulfúrico 0,01 mol L^{-1} (Carmo et. al 2000).

Os experimentos envolvendo ressonância magnética nuclear de alta resolução de ^{13}C foram realizados em um campo magnético de 9,4 T em espectrômetro da marca Varian Unity INOVA. As amostras foram empacotadas em rotores de nitreto de silício de 7 mm de diâmetro e as medidas foram realizadas na condição de rotação em ângulo mágico (MAS) com frequência de 7 KHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi de 1.0 ms e o pulso $\pi/2$ de ^1H teve duração de 3 μs . Para cada espectro foram coletados 24000 sinais. O desvio químico de ^{13}C foi referenciado com relação ao TMS (Tetrametilsilano), usando uma amostra sólida de adamantano como padrão secundário, cuja ressonância de CH_2 é observada em 38,6 ppm/TMS.

O experimento para determinação do pH no qual a carga da superfície é zero (pH_{pzc}) foi realizado de acordo com a literatura (Rivera-Utrilla, et al 2001; Faria et al 2004). Neste experimento, 25 mL de solução 0,01 mol L^{-1} de NaCl foram transferidos para tubos falcon de 50 mL. O pH das soluções foi ajustado em um intervalo de 2 a 12 por meio da adição de HCl 0,1 mol L^{-1} ou NaOH 0,1 mol L^{-1} . Em seguida foi adicionada aos tubos 25 mg do adsorvente e a mistura permaneceu em agitação por 48 horas. Decorrido o tempo determinado, 48 horas, o pH foi medido novamente e o

pH_{pzc} está localizado no ponto onde a curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza a linha $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$.

4.5 Condições experimentais utilizadas na quantificação das espécies metálicas por FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama).

A determinação das espécies metálicas, nas soluções aquosas, foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama, em equipamento da marca SHIMADZU, modelo AA7000 e as condições experimentais utilizadas para cada elemento estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais utilizadas da determinação de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) por FAAS em soluções aquosas

Parâmetros operacionais				
Elementos	Cobre	Níquel	Cádmio	Chumbo
Corrente da lâmpada	6mA	12 mA	8mA	12 mA
Estequiometria da chama	Oxidante	Oxidante	Oxidante	Oxidante
	Ar-Acet	Ar-Acet.	Ar-Acet.	Ar-Acet.
Resolução espectral	0,7 nm	0,2 nm	0,7 nm	1,3 nm
Comprimento de onda	324,7 nm	232,0 nm	228,8 nm	217 nm
Fluxo de gás comb.	1,8 L min ⁻¹	1.6 L min ⁻¹	1,8 Lmin ⁻¹	2,0 L min ⁻¹
Unidade de conc.	µg mL ⁻¹	µg mL ⁻¹	µg mL ⁻¹	µg mL ⁻¹

4.6 Experimentos de adsorção das espécies metálicas em amostras aquosas

4.6.1 Estudo da influência do pH na adsorção das espécies metálicas

O experimento para determinação da influência do pH da solução no processo de adsorção das espécies metálicas foi realizado com soluções de 50 mg L⁻¹ de cada espécie, separadamente. O volume da solução foi fixado em 5 mL, 10 mg do adsorvente, o tempo de contato dinâmico de 20 minutos e o pH ajustado em um intervalo de 1 a 6 de modo a trabalhar com soluções em meio levemente à fortemente ácido para facilitar a solubilidade das metálicas. A mistura ficou sob agitação em tubo Falcon pelo tempo determinado. Após a agitação, a mistura foi filtrada sob vácuo e a concentração das espécies metálicas no sobrenadante foram determinadas por FAAS.

4.6.2 Estudo cinético

Os experimentos cinéticos foram realizados em um intervalo de tempo de 1 a 240 minutos. Foi utilizado 10 mg do adsorvente com 5 mL da solução padrão de metais com concentração das espécies metálicas fixada em 50 mg L⁻¹ e pH fixado em 6. A mistura permaneceu em agitação pelo intervalo de tempo determinado, 1 a 240 minutos, e a determinação das espécies metálicas foi realizada através da técnica FAAS.

Os dados obtidos neste experimento foram aplicados em modelos cinéticos para estudar/ investigar o tipo de mecanismo envolvido no processo de adsorção. Para isso foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Ho and Mckay, 1999 ab; Ho and Mckay, 2000).

4.6.3 Determinação da capacidade máxima de adsorção

A capacidade máxima de adsorção foi realizada utilizando 5 mL das soluções das espécies metálicas em uma faixa de concentração de 1 a 400 mg L⁻¹, o tempo de agitação foi fixado em 50 minutos, pH 6 e 10 mg de adsorvente. A quantificação das espécies metálicas foi feita no sobrenadante, após filtração, através da técnica FAAS. A isothermas de adsorção foram ajustadas ao modelo de Langmuir para a determinação das constantes termodinâmicas e da capacidade máxima de adsorção do material de acordo com a equação 1 (FAUST & ALY, 1987).

(Equação 1).

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N_s b} + \frac{C_s}{N_s}$$

Onde, C_s é concentração do soluto em equilíbrio com a fase sólida, N_f é a capacidade de adsorção do material, b é uma constante e N_s é a capacidade máxima de adsorção do material necessária para a formação de uma monocamada de adsorbato (FAUST & ALY, 1987).

4.7 Experimento de pré-concentração em coluna (leito fixo)

Experimentos relacionados a caracterização do comportamento do adsorvente frente a adsorção em leito fixo (coluna) foi realizado com o intuito de se verificar a aplicabilidade do sistema na determinação de metais traço em amostras de água naturais. Para isso o sistema utilizado, representado esquematicamente na Figura 4, teve alguns parâmetros otimizados.

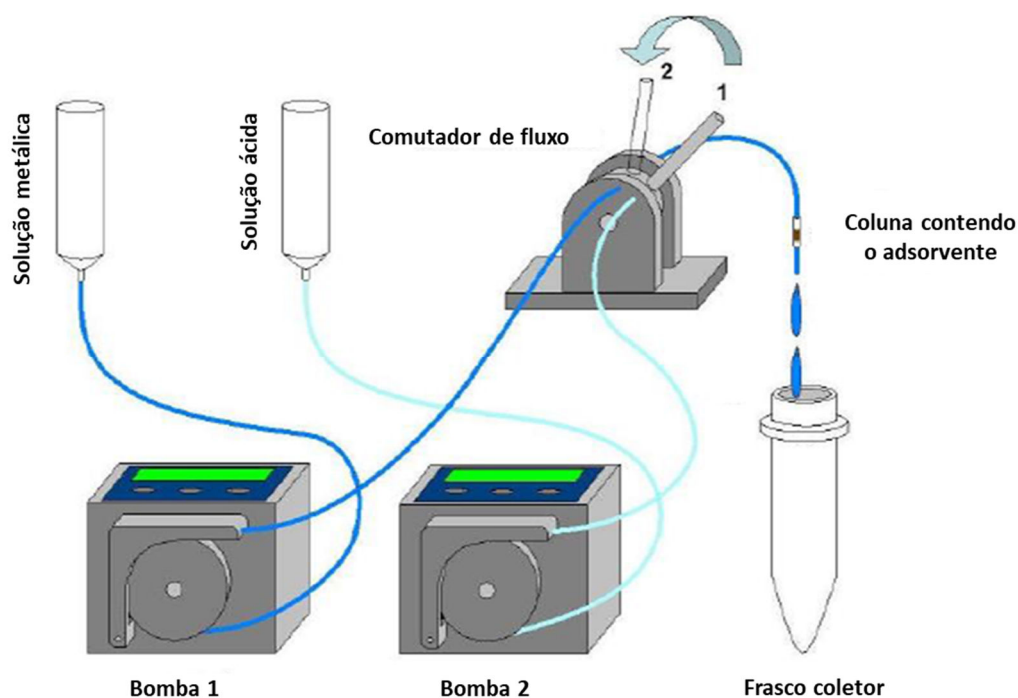


Figura 4. Sistema de pré-concentração utilizado nos experimentos em fluxo (CASTRO *et al*, 2014)

O sistema utilizado apresenta dois reservatórios (solução contendo a espécie metálica e outro contendo o eluente), duas bombas peristálticas responsáveis pela manutenção do fluxo (transporte das soluções) e um injetor/comutador. De acordo com a posição deste último aparato apenas uma das soluções são percoladas na coluna.

4.7.1 Influência da vazão de percolação da amostra

Para todos experimentos utilizou-se uma massa de 10 mg do adsorvente, a qual foi empacotada em tubo tygon (coluna) de 1,5 mm de diâmetro interno. O material adsorvente foi isolado no interior do tubo com pequenas porções de lã de vidro. Para que não ocorresse a formação de bolhas na coluna, esta foi empacotada utilizando água ultrapura para carregar o adsorvente. Além deste, outro parâmetro comum

utilizado na otimização foi o volume e a concentração da solução contendo a espécie metálica, o qual foi fixado em 20 mL de Cu(II) a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

A vazão de percolação da amostra foi estudada em um intervalo de 1 a 5 mL min^{-1} , para o qual os demais parâmetros foram fixados. Vazão do eluente 3 mL min^{-1} , volume do eluente 1 mL, concentração do eluente 1 mol L^{-1} de HNO_3 . O eluato foi recolhido em tubos cônicos e, posteriormente, submetidos a determinação da espécies metálica foi FAAS.

4.7.2 Influência da concentração do eluente

Após a fixação da vazão da amostra, estudou-se a concentração do eluente (solução de ácido nítrico) em um intervalo de 1 a 4 mol L^{-1} . Neste experimento manteve-se constante o volume do eluente em 3 mL e os demais parâmetros que foram estipulados no item 4.7.1

4.7.3 Influência do volume de eluente

Na otimização deste parâmetro manteve-se constante o parâmetro otimizado no item 4.7.1 e 4.7.2 e variou-se apenas o volume da solução de HNO_3 , utilizada como eluente, o qual foi investigado em um intervalo de 1 a 4 mL.

4.7.4 Determinação da capacidade de reutilização da coluna

A determinação da capacidade de reutilização da coluna empacotada com o adsorvente frente a vários ciclos de adsorção / dessorção foram realizados utilizando-

se as condições otimizadas determinadas experimentalmente. A cada novo ciclo a coluna foi regenerada com 2 mL de ácido nítrico 1 mol L^{-1} e, em seguida, foi passado água ultrapura até obtenção de pH neutro na água de saída. O uso da água ultrapura se faz necessário para remover o excesso de ácido na coluna para que possa ser iniciado novamente um novo ciclo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material

Para aplicação do material como adsorvente exige que seja conhecida, em parte, sua estrutura química no tangente a sua superfície. A identificação de espécies que possam atuar na coordenação e/ou complexação de espécies metálicas em solução é o ponto de partida para sua aplicação como adsorvente. Diferentemente de materiais sintéticos, biossorvente não sofrem reações para ancoramento de moléculas contendo sítios de ligação. Desta forma, a identificação de grupos orgânicos superficiais é de fundamental importância para se ter uma idéia do potencial do material frente a um determinado analito.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é um dos métodos mais utilizados na investigação de moléculas orgânicas. A energia do fóton nesta parte do infravermelho não é suficiente para provocar excitação eletrônica, mas pode induzir excitação vibracional característica de átomos e/ou grupos funcionais (HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R, 2009), sendo muito útil na identificação de grupos funcionais localizados na superfície do biossorvente.

Desta forma, para conhecer os grupos funcionais disponíveis na superfície do biossorvente, este foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho

com transformada de Fourier (FTIR). A amostra preparada na forma de pastilha foi submetida à análise e o espectro obtido encontra-se ilustrado na Figura 5.

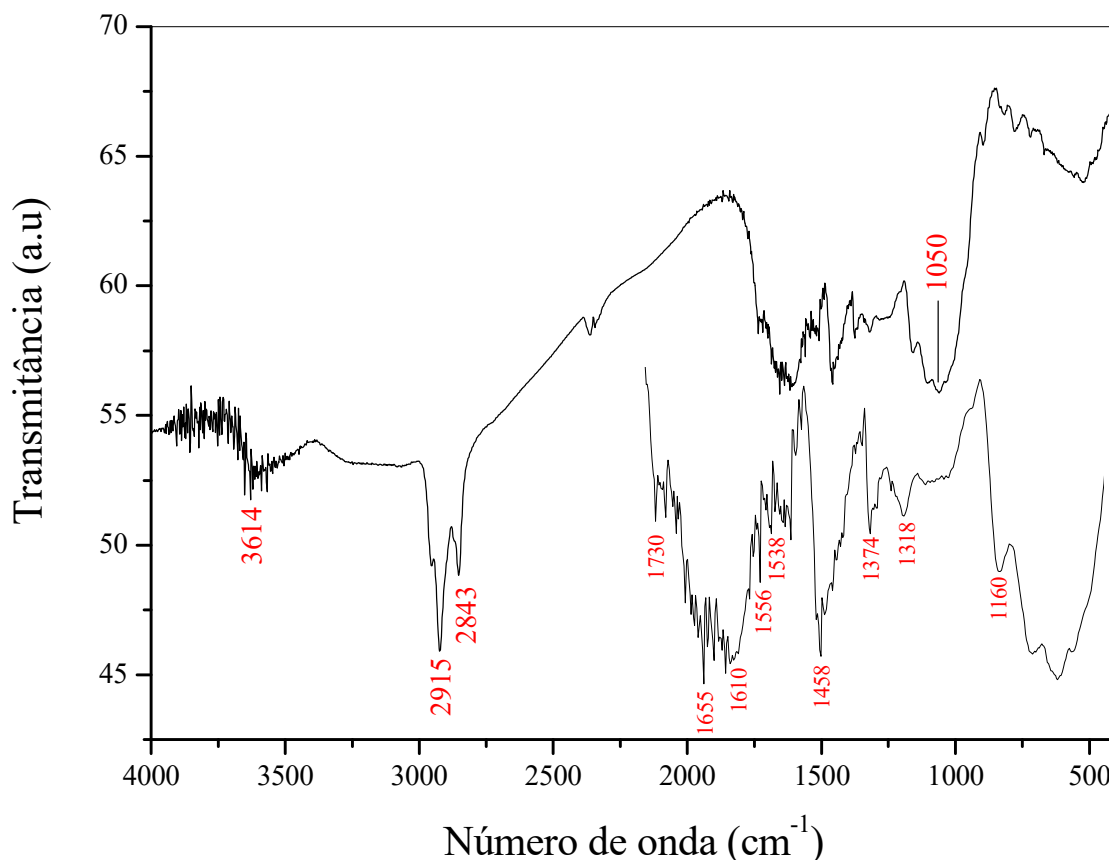


Figura 5. Espectro de infravermelho obtido das folhas de *Terminalia catappa* após tratamento em laboratório.

Conforme pode ser observado na Figura 5, o material apresenta espectro principal (bandas principais) de um polissacarídeo. Resultado este já esperado por se tratar de um material natural onde seu principal constituinte é a celulose (grupos glicosídicos). A banda na região de 3614 cm⁻¹ é característica desses materiais e pode ser atribuída ao estiramento vibracional de grupos OH, existentes em cada unidade glicosídica do polímero (Jorgetto *et al.* 2015). Na região de 2915 e 2843 cm⁻¹ são observadas duas bandas que podem ser atribuídas ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de CH₂, respectivamente (Jorgetto *et al.* 2015; Ali *et al.* 2015).

Estiramentos vibracionais de ligações N-H também são observados na região de 3300-3250 cm^{-1} , no entanto, estes podem estar mascarados pela intensa banda atribuída ao estiramento de grupos O-H (TRAN *et al.* 2016). A banda que pode ser observada na região de 1640 cm^{-1} pode estar associada a estiramento de grupos carbonila (C=O) de grupos funcionais amida. Na região de 1730 cm^{-1} observa-se outra banda que pode estar associada a estiramento de grupos carbonila de ácidos carboxílicos, os quais podem atuar na complexação de espécies metálicas por processos de troca iônica (Tran *et al.* 2016). Evidências de grupos superficiais que apresentam ligações N-H também foram verificados no espectro. Bandas relacionadas a vibrações angulares N-H são observadas na região de 1556 e 1538 cm^{-1} . A identificação destas bandas também reforça a potencial do material para aplicação em procedimento de extração em fase sólida de espécies metálicas, pois grupos nitrogenados também podem atuar na coordenação de espécies metálicas em solução. As bandas localizadas no espectro da Figura 5 são apresentadas na Tabela 5 com as respectivas identificações.

Tabela 5. Identificação e localização das bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho do pó obtido a partir das folhas de *Terminalia catappa*.

Ligações Químicas	Localização da banda (cm⁻¹) no material	Intervalos de número de onda (cm⁻¹)
Estiramento vibracional de grupos OH (CHOH e CH ₂ OH).	3614	3700-3200
Estiramento vibracional de grupos C-H (Assimétrico e simétrico)	2915 e 2843	2900-2815
Presença de grupos carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos	1730	1730-1700
Pode estar relacionado a ligações C=O, de amidas	1650	1690-1640
Vibrações de deformação (O-H) de moléculas de água	1610	---
Presença de aminas (C-N) aromáticas	1372 e 1314	1380-1266
Estiramento C-H de grupos metileno	1458	1465
Deformação angular de grupos N-H	1556 e 1538	---
Estiramento da ligação C-O de álcoois	1050	1085-1050

Com a finalidade semelhante, mas utilizando de fenômenos diferentes, a Ressonância Magnética Nuclear também é muito aplicada na identificação de estruturas orgânicas. Neste tipo de espectroscopia, diferentemente da absorção no ultravioleta, visível e infravermelho onde elétrons externos estão envolvidos, os núcleos dos átomos que participam do processo de absorção de energia. Além disso, é necessário submeter a amostra a um campo magnético, para que o núcleo absorva energia.

O presente material foi, também, caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear com o objetivo de identificar grupos orgânicos contendo nitrogênio, grupos ácidos e grupamentos contendo enxofre, na tentativa de elucidar as estruturas presentes na superfície do bioissorvente. A Figura 6 apresenta os espectros de ^{13}C RMN da amostra de *Terminalia catappa* obtidos com as técnicas de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}\text{-NMR}$ (que favorece a intensidade dos carbonos ligados a hidrogênio) e polarização direta $^{13}\text{C}\text{-NMR}$ com supressão de carbonos protonados.

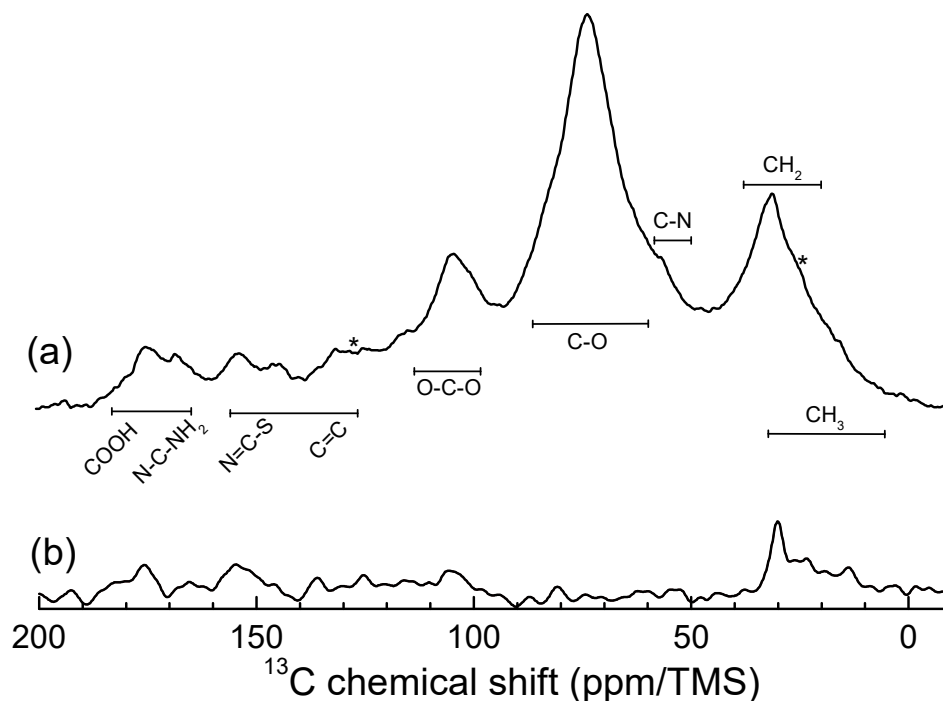


Figura 6. Espectros de ^{13}C RMN da amostra de *Terminalia catappa* obtidos com as técnicas de (a) polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR, e (b) polarização direta ^{13}C -NMR com supressão de carbonos protonados (tempo de defasagem de 80 μs).

De acordo com os espectros apresentados na Figura 6 podem ser observados vários picos associados aos constituintes do material. Assim, na região de 73,2 ppm o pico mais intenso é atribuído a ligações C-OH de grupos glicosídicos de estruturas de fenóis vegetais. Os fenóis vegetais podem ser classificados em simples e complexos e compreendem substâncias, como por exemplo, quinonas, benzofenonas, alcalóides, terpenos, entre outros (Santos e Blatt, 1998). O pico na região de 175 ppm, que aparece bem resolvido no espectro obtido com polarização direta (b) é consistente com carbono de grupo carbonila (C=O) de ácido carboxílico e éster (Bendjelloul *et al*, 2017) e, corrobora os resultados obtidos por FTIR. Outro pico, mais intenso, observado em 30,1 ppm é consistente com grupos CH_2 , que podem estar presentes nas moléculas orgânicas mencionadas. Os deslocamentos químicos que são observados na região de 131 ppm podem ser atribuídos a carbonos aromáticos

(ligações C=C) e os picos na região de 14 a 30 ppm (espectro “b”) são atribuídos a carbonos de grupos CH₃. Na região de 20-80 ppm (precisamente em 56,3 na Figura 6) pode ser observado um pequeno pico consistente com a ligação C-N e outro bem resolvido em 73,2 ppm, associado a ligação C-O (Norman et al, 2015). Ainda, no espectro apresentado na Figura 6, podem ser observados dois picos na região de 153 e 168 ppm, os quais são consistentes com ligações N=C-S e N-C-NH₂, respectivamente. Tais estruturas podem estar associadas a aminoácidos presentes nas folhas, como por exemplo, tiamina, arginina e citrulina. A Tabela 6, resume os valores dos desvios químicos e os grupos correspondentes aos picos identificados na Figura 6.

Tabela 6. Valores de desvios químicos das ressonâncias resolvidas por meio de {¹H-} -¹³C-NMR e ¹³C-NMR com supressão de carbonos protonados.

C	δ (ppm)
CH₃	14, 19, 25, 30
CH₂	31
C-N	56
C-O	73
C-O	82
O-C-O	102 / 104
C=C	131
N=C-S	153
N-C-NH₂	168
C=O	175

Com base nos resultados das análises realizadas por FTIR e RMN foi possível verificar a existência de grupos nitrogenados e sulfurados na estrutura do material. Desta forma, o material foi submetido a análise elementar para quantificação de enxofre e nitrogênio. Utilizou-se o método de Kjeldhal para a determinação de nitrogênio, o qual consiste em uma digestão ácida da amostra e o nitrogênio destilado é titulado com solução alcalina. O enxofre, por sua vez, foi determinado por turbidimetria, após a digestão do material o íons sulfato é precipitado com cloreto de bário e quantificado por espectrometria Uv-vis (Rossete, Bendassoli & Trivelin, 2008).

Os resultados obtidos na determinação de enxofre e nitrogênio total estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação da quantidade de N e S em diferentes tipos biossorventes utilizados na extração em fase sólida de espécies metálicas

Biossorvente	% de Nitrogênio	% de enxofre	Referência
<i>Terminalia catappa</i>	1,2	0,07	---
Pata de vaca	1,68	0,31	Jorgetto, A. O. et al., 2015
Casca de mandioca	1,02	0,6	Jorgetto, A. O. et al., 2014
Folha de milho	0,46	0,63	Jorgetto, A. O. et al., 2014

Convertendo as porcentagens para massa de cada um dos elementos o material apresentou $12,0 \pm 1,16$ e $0,7 \pm 0,08$ g/Kg, respectivamente para nitrogênio e enxofre. Levando-se em consideração a massa molar das espécies, há no material $0,84 \pm 0,8$ mmol g⁻¹ de nitrogênio e $0,022 \pm 0,0025$ mmol g⁻¹ de enxofre. Apesar de espécies nitrogenadas e sulfuradas, como por exemplo, grupamento amina e tiol,

serem importantes sítios de adsorção para espécies metálicas em solução, cabe ressaltar que os valores encontrados não representam grupos na superfície e sim em todo material. Desta forma, apenas uma fração desses grupos estarão disponíveis para coordenar espécies metálicas em solução.

Apesar de não ser aplicado e usado com frequência em materiais adsorventes, o ponto de carga zero (pH_{pzc}) é de fundamental importância. Tão importante quanto o diâmetro da partícula e dos poros, o pH_{pzc} também pode determinar o comportamento de materiais particulados. O ponto de carga zero (pzc) está relacionado com a carga superficial da partícula e depende fortemente do pH do meio e pode influenciar algumas propriedades, como por exemplo, sua estabilidade, interação com eletrólitos e capacidade de troca iônica. Para o presente adsorvente, após a agitação das misturas em diferentes valores de pH, o pH final das soluções foi medido e os resultados de pH inicial vs pH final foram plotados juntamente. Os resultados obtidos estão representados na Figura 7.

Conforme pode ser observado na Figura 7, o pH_{pzc} corresponde ao valor onde pH se mantém constante (efeito tampão) e também onde o gráfico pH inicial corta o gráfico pH final ($\text{pH} = 7,18$). De acordo com os resultados obtidos, o intervalo de pH no qual a carga da superfície do material é nula está localizado no intervalo de 5,73 a 8,84. Esta faixa de estabilidade de carga e pH, tem como característica principal as condições ideais de pH para se obter a maior adsorção do adsorvato. Esta característica pode ser observada a medida que em pH abaixo do pzc a carga superficial é positiva e pode influenciar negativamente no processo de adsorção, uma vez que as espécies metálicas são cátions em solução e um fenômeno de repulsão elétrica é recorrente (Safinejad et al. 2017). Em valores de pH acima de 8,84 (acima do pzc), as interações de cargas opostas poderiam favorecer o processo de adsorção,

no entanto, em pH elevado pode ocorrer a hidrólise e consequente precipitação das espécies metálicas. Com isso, mesmo que o intervalo de pzc nos permita trabalhar com pH entre 5,73 a 8,84, realizamos experimentos apenas até pH 6 para que não houvesse o risco de hidrólise das espécies metálicas.

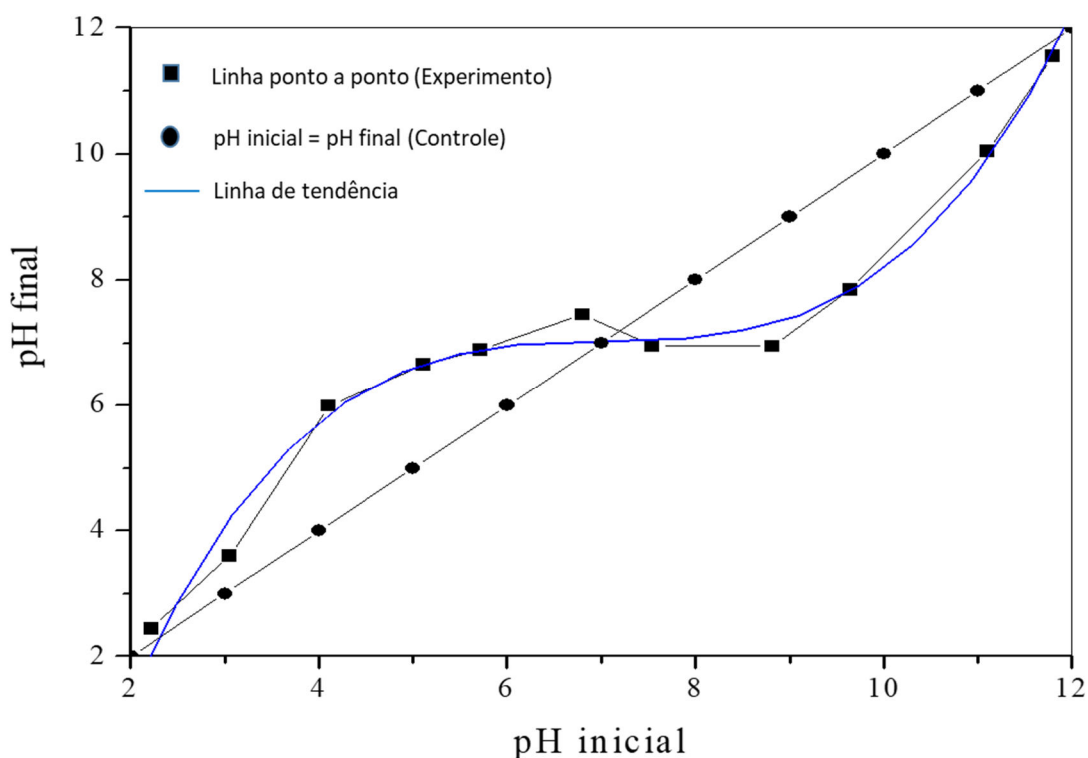


Figura 7. Determinação do ponto de carga zero (pHpzc) para adsorvente preparado a partir das folhas da árvore *Terminalia catappa*

A área superficial do adsorvente é apenas um dentre muitos fatores que pode influenciar o processo de adsorção, uma vez que a intensidade deste fenômeno é proporcional a área superficial específica por se tratar de um fenômeno de superfície. Assim é de grande importância o conhecimento desta característica do adsorvente, bem como sua estrutura porosa (volume específico, distribuição e tamanho dos poros).

De acordo com a literatura, a Figura 8, apresenta alguns tipos de isotermas. A isoterma do tipo I é também chamada de reversível. É geralmente atribuída a materiais com baixa área superficial e que apresentam microporosidade. A Isoterma do tipo II esta relacionada com materiais que apresentam macroporos ou que não são porosos. Na isortema do tipo III estima-se que a interação adsorvente-adsorbato seja mais fraca que a interação adsorbato-adsorbato, resultando na adsorção em multicamadas. O tipo IV é obtida quando ocorre condensação capilar e é característica de amostras com diâmetro de poros na região de mesoporos a macroporos, sendo a isoterma do tipo V similar a do tipo IV. Por último, a isoterma do tipo tipo VI representa a adsorção em multicamada sobre uma superfície não porosa (BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G. & HALENDA, P. P., 1951).

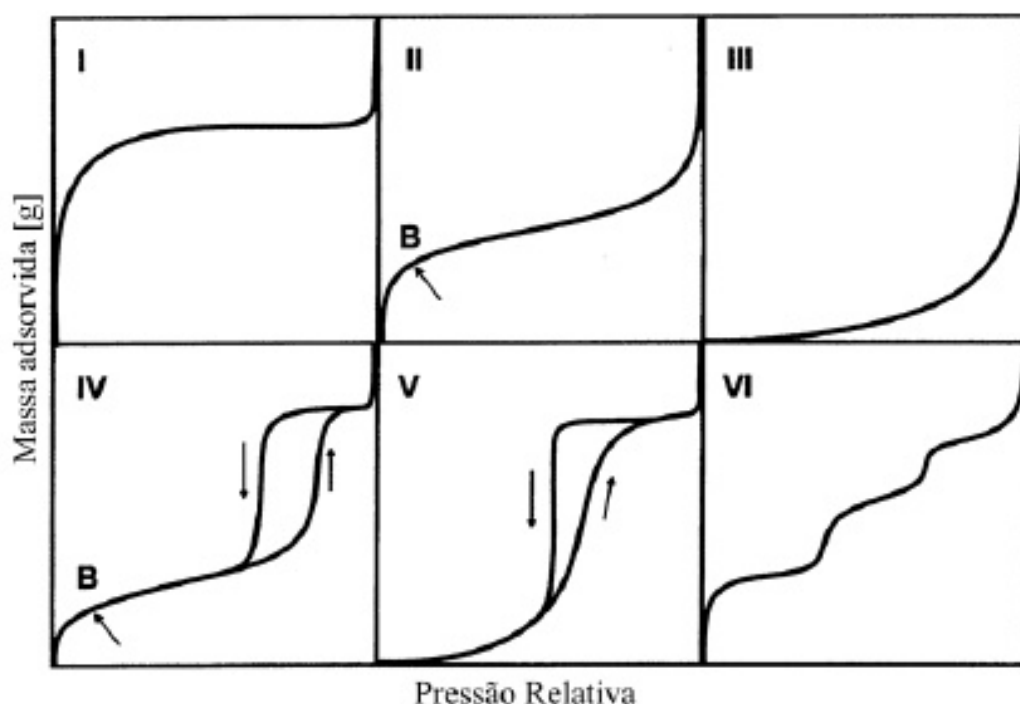


Figura 8. Classificação dos diferentes tipos de isotermas de acordo com a IUPAC (KELLER e STAUDT (2005)

Os dados coletados a partir das análises de adsorção de nitrogênio permitiram a construção da Figura 9. A partir da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio é possível verificar que seu perfil assemelha-se à isoterma do tipo II, de acordo com a classificação de isoterma de adsorção da IUPAC. Ainda de acordo com a IUPAC (Figura 8), este tipo de isoterma é característico de materiais de baixa área superficial ($0,4187 \pm 0,0128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), não-porosos ou que apresentem macroporosidade. Ao se analisar a distribuição do tamanho médio de poros para este material (gráfico embutido), pode-se notar que este praticamente não apresenta micro- e/ou mesoporosidade, estando de acordo com seu respectivo tipo de isoterma.

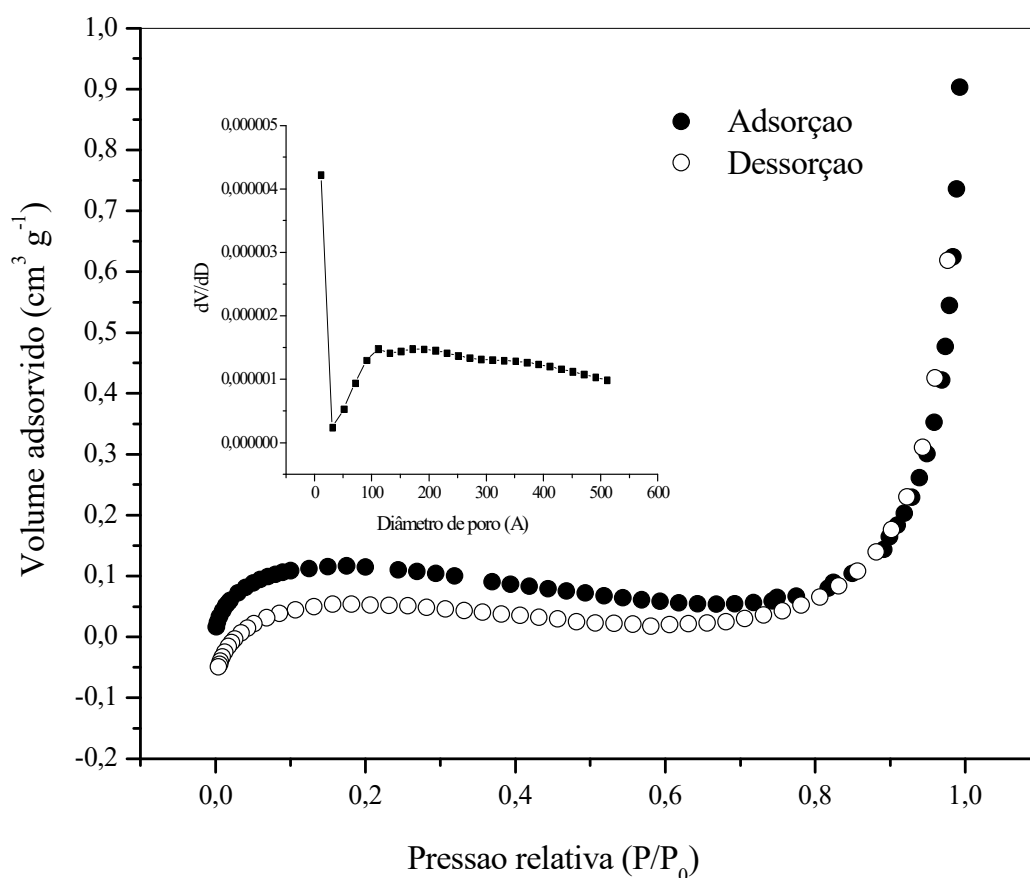


Figura 9. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poro para o adsorvente *Terminalia catappa*.

Com relação a histerese, tem-se os diferentes tipos representados na Figura 10. Dos quais, H1 e H2 são característicos de materiais mesoporosos com distribuição uniforme e não muito bem definidos, respectivamente. H3 e H4 são isotermas características de materiais que não possuem mesoporos, cuja distribuição também não é muito definida. Neste caso, de acordo com a Figura 10, a histerese com o perfil que melhor se assemelha ao material aqui estudado (Figura 9) é a histerese do tipo H3.

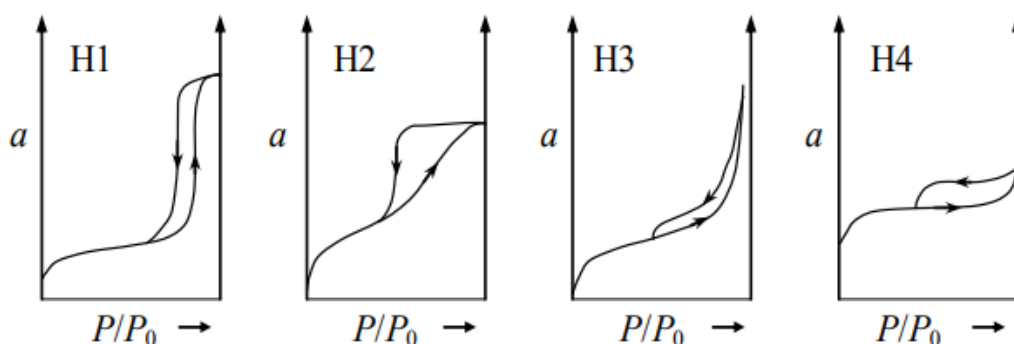


Figura 10. Representação de diferentes tipos de histereses. Adaptado de WANG, W. et al, 2012

É importante ressaltar que nas caracterizações realizadas no adsorvente utilizou-se a fração com diâmetro entre 63 e 106 μm , obtida após o fracionamento do material realizado com peneiras de inox. Com o intuito de verificar a homogeneidade das partículas utilizou-se uma alíquota do adsorvente para o preparo dos stubs, os quais foram submetidos a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas para este adsorvente podem ser visualizadas na Figura 11.

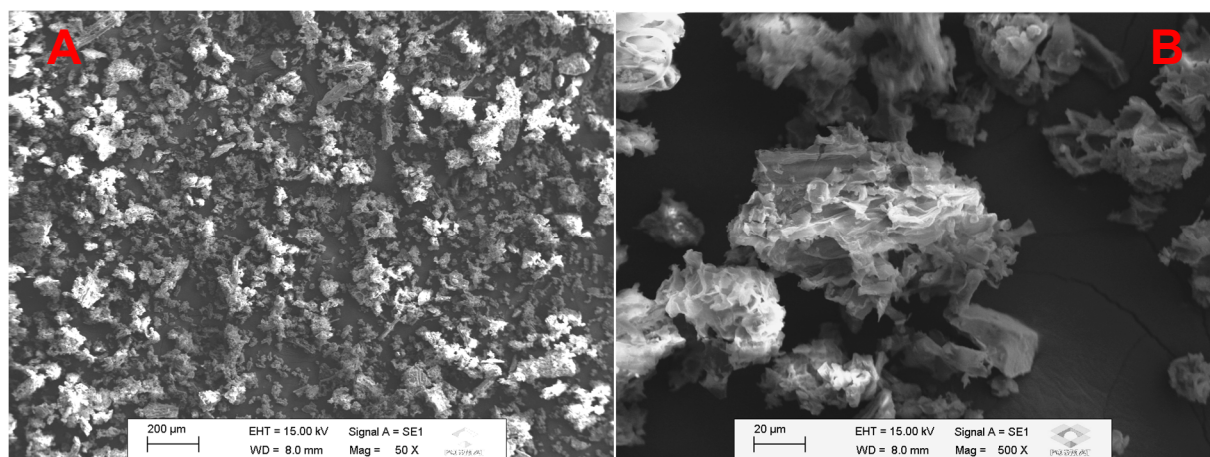


Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de adsorvente (*Terminalia catappa*) da fração selecionada para estudo (63 – 106 µm de diâmetro)

De acordo com a Figura 11, é possível observar que o diâmetro de partícula não é uniforme e, que partículas de diâmetro superior a 106 µm também estão presentes. Este resultado pode ser explicado em decorrência da aglomeração de partículas que pode ter ocorrido durante o preparo da amostra. Tais aglomerados, podem ter sido formados através de interações de cargas superficiais do material. Ainda na Figura 11.b a imagem com magnificação de 600x revela uma partícula com textura bem rugosa (talvez devido a deposição e/ou aglomeração de partículas menores) e alguns canais de poros.

5.2 Experimentos de adsorção das espécies metálicas

O conhecimento de algumas propriedades dos adsorventes é fundamental antes de sua aplicação em procedimentos de extração em fase sólida. Assim, propriedades cinéticas, por exemplo, podem ajudar a melhorar a frequência analítica em determinada análise. Estudos de pH das soluções podem ajudar a escolher a faixa de trabalho visando maior eficiência no processo de extração e, a determinação da

capacidade máxima de adsorção do material, pode nos ajudar a projetar procedimentos em função da concentração da solução e/ou resíduo determinando a massa de adsorvente que poderá ser empregada.

Desta forma, visando a aplicação do material na extração e, também, na pré-concentração de espécies metálicas de amostras aquosas um estudo cinético foi realizado em amplo intervalo de tempo a pH constante (pH=6) e, conseqüentemente, carga superficial zero, cujos resultados encontram-se apresentados na Figura 12.

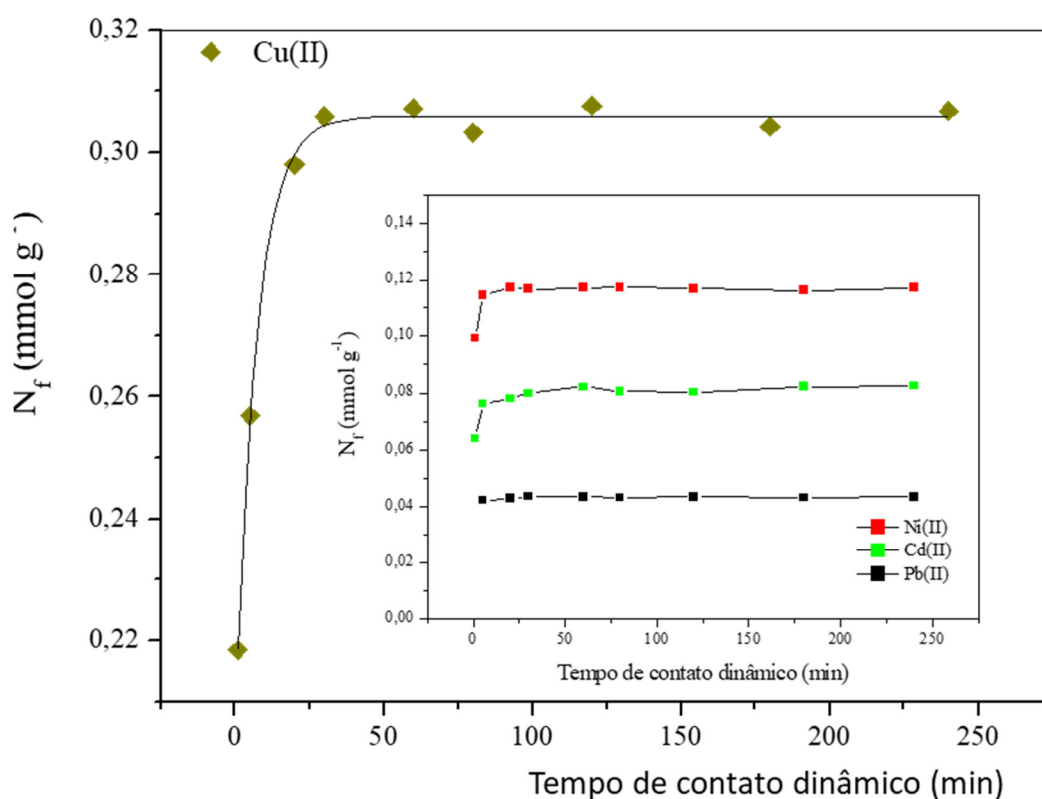


Figura 12. Resultados dos experimentos cinéticos realizados utilizando *Terminalia catappa* como adsorvente.

Neste experimento, foram mantidos as seguintes condições experimentais:

- Concentração das espécies metálicas 50 mol L⁻¹
- Massa de adsorvente 10 mg
- pH 6
- Tempo de contato de 1 a 240 minutos.

De acordo com a Figura 12, é possível observar que o material apresenta uma cinética rápida, a qual é expressa como taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, e que o equilíbrio envolvendo a fase sólida e os íons metálicos em solução é atingido nos primeiros 20 minutos. O processo de adsorção compreende basicamente duas etapas, transferência de massa externa e difusão nos poros. Levando em consideração estas duas etapas é importante ressaltar que parâmetros como, concentração da solução do adsorvato, pH e distribuição do tamanho dos poros podem influenciar nos resultados cinéticos do adsorvente. Macroporos são, geralmente, mais acessíveis aos adsorvatos e, sendo a difusão nos poros a etapa determinante da velocidade no processo de adsorção, materiais macroporosos, como o investigado no presente trabalho, possui tendência a apresentar uma cinética rápida. Os resultados cinéticos são de extrema importância tanto para procedimentos feitos com o adsorvente disperso no líquido quanto para estudos realizados em leito fixo. No entanto, cabe ressaltar que para os experimentos em leito fixo o tempo de contato do adsorvente com a solução é menor, portanto, uma cinética rápida implica em maior eficiência do sistema.

A utilização dos dados cinéticos para estudo do mecanismo envolvido no processo de adsorção é uma prática comum neste tipo de trabalho. Deste modo, um modelo matemático para linearizar os resultados obtidos na cinética de adsorção (Figura 12) passa ser de extrema importância, visto que a partir da linearização do modelo, podemos prever se o processo de adsorção no material ocorre de forma monocamada ou multicamada (primeira ou segunda ordem).

Modelos matemáticos como pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (SAEED *et al.*, 2005; LAGEERGREN, 1898; HO *et al.*, 1996) estão entre os mais

empregados. Tais modelos podem ser expressos de acordo com as equações 2 e 3, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equação 2}),$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 3}),$$

onde, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_1 (min^{-1}) é a constante do modelo de pseudo-primeira ordem, q_e e q_t (mmol g^{-1}) são as quantidades de espécies metálicas adsorvidas no equilíbrio em um dado tempo t (min), respectivamente. Com base na equação 3, um gráfico de t/q_t versus t , foi obtido para cada uma das espécies estudadas e, estão representados na Figura 13.

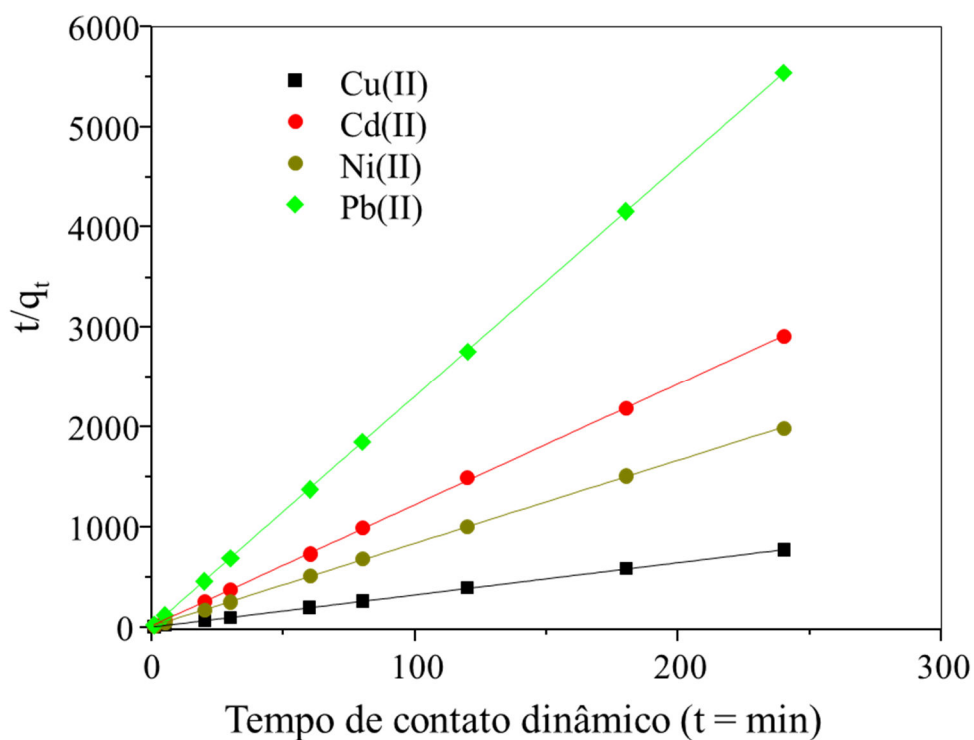


Figura 13. Cinética de adsorção para as espécies metálicas estudadas sobre o adsorvente (*Terminalia catappa*) a 25°C. Ajuste linear dos dados utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

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 resultados também indicam que o principal processo envolvendo a adsorção das espécies metálicas é por fisissorção, envolvendo interações de Van der Waals, entre grupos existentes na superfície da material (WANG et al, 2017; GE et al, 2014; WANG et al, 2015). Além da coordenação de espécies metálicas, processos de troca iônica também podem ocorrer devido a presença de grupos ácidos na superfície do adsorvente. Os dados referentes às constantes obtidas utilizando os dois modelos lineares estão resumidos na Tabela 8, na qual pode ser observado os elevados valores de R^2 para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Tais valores sugerem que o este modelo linear é mais adequado para os dados obtidos.

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 *Terminalia catappa*.

Modelo	Parâmetros obtidos		
	Espécie metálica	R ²	k ₁ (min ⁻¹)
PPO	Cu(II)	0,5897	0,0101
	Cd(II)	0,5813	0,0184
	Ni(II)	0,5057	0,0105
	Pb(II)	0,4877	0,0055
Modelo	Parâmetros obtidos		
	Espécie metálica	R ²	K ₂ (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
PSO	Cu(II)	0,9999	5,341
	Cd(II)	0,9998	12,037
	Ni(II)	0,9998	8,883
	Pb(II)	0,9998	313,344

A influência do pH da solução na adsorção das espécies metálicas foi estudada em um intervalo de 1 a 6, para cada uma delas separadamente, com o objetivo de entender como espécies H⁺ podem influenciar no equilíbrio. Este intervalo de pH (1 a 6) foi escolhido tendo como base os resultados dos estudos de ponto de carga zero. Valores de pH abaixo de 5,73 mostraram que a superfície do material apresenta cargas positivas, contribuindo negativamente para o processo de adsorção. No entanto, o objetivo de se trabalhar justamente na faixa de pH menos favorável, foi obter detalhes, na prática, sobre o comportamento da adsorção em função da

concentração de íons H^+ , além de evitar trabalhos a pH elevado com o risco de sofrer hidrólise das espécies metálicas. A Figura 14 apresenta os resultados da capacidade de adsorção (N_f) obtidos em função da concentração de íons H^+ em solução.

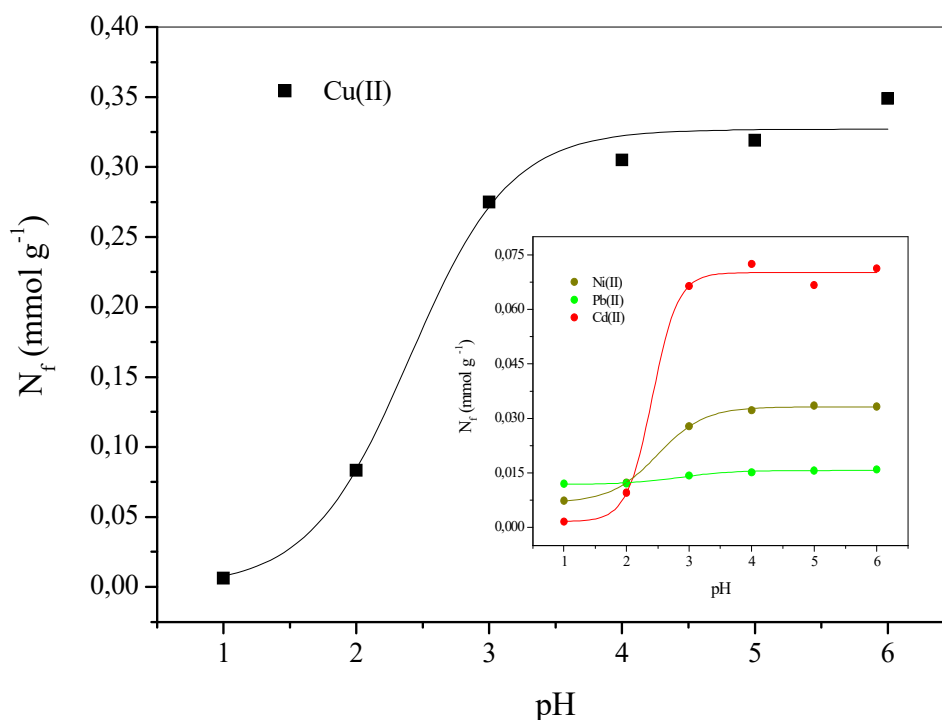


Figura 14. Efeito do pH da solução na adsorção de espécies metálicas na superfície do adsorvente, *Terminalia catappa*

De acordo com o observado na Figura 14 o presente adsorvente pode ser aplicado na extração de espécies metálicas de soluções ácidas (com pH ~3,0) até levemente ácidas, pH 6,0, aproximadamente. Em condições muito ácidas (abaixo de pH 3,0) os sítios de adsorção, grupos ácidos e nitrogenados, estão protonados devido a elevada concentração de espécies H^+ , as quais irão competir com as espécies metálicas pelos sítios de adsorção. Testes em soluções com pH superior a 6,0 não foram realizados devido a possibilidade de ocorrência de hidrólise das espécies metálicas. Associando os resultados obtidos estudando-se a influência do pH e a

determinação do pH_{pzc} (intervalo de 5 a 8), procurou-se, nos experimentos posteriores manter o pH entre 5 e 6, visando maior adsorção das espécies metálicas.

Levando em consideração as condições ótimas obtidas nos experimentos cinéticos e da influência do pH, foram realizados experimentos com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas em chapéu de praia. Para isso, o tempo de contato dinâmico foi fixado em 50 minutos e o pH das soluções em 6. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos nos experimentos para determinação da capacidade máxima.

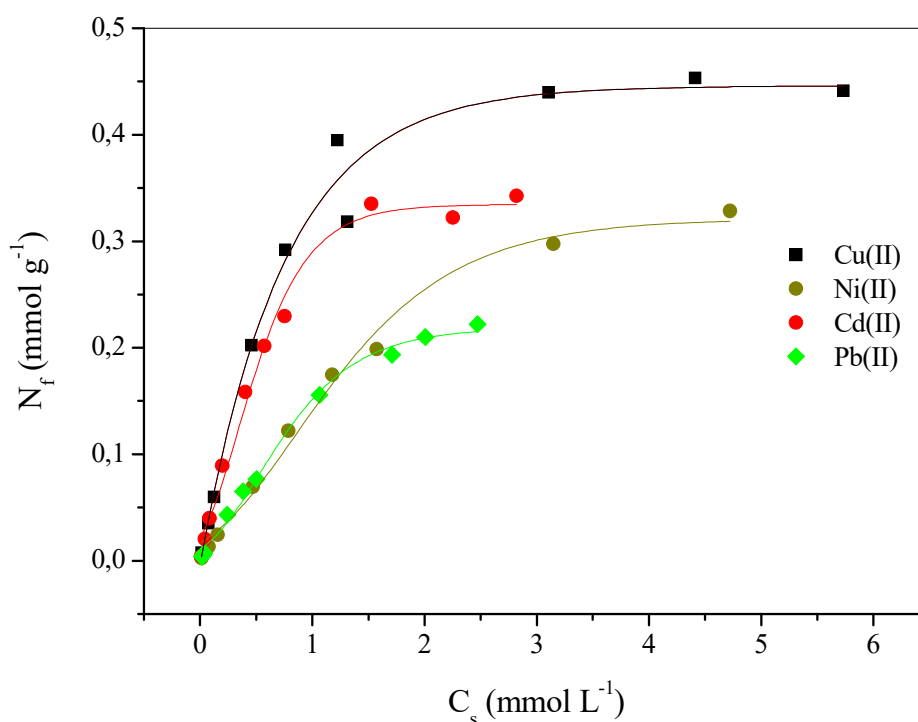


Figura 15. Isotermas de adsorção das espécies metálicas em solução aquosa sobre a superfície de *Terminalia catappa*.

Aos dados obtidos dos experimentos para a determinação da capacidade máxima aplicou-se um ajuste não linear (Sigmoidal) dos pontos que permitisse a obtenção de uma linha de tendência. De acordo com o gráfico apresentado na Figura

15, observa-se que a capacidade de adsorção aumenta significativamente com o aumento da concentração até o sistema atingir o equilíbrio, onde verifica-se uma estabilização na linha de tendência, que pode ser interpretado como a saturação dos sítios disponíveis na superfície do material. Além disso, o perfil da linha de tendência nos mostra que, para todas espécies metálicas estudadas, as isotermas podem ser classificadas como extremamente favorável devido à alta capacidade de adsorção logo nas menores concentrações (Nascimento et al.; 2014).

Muitas equações para ajuste dos dados experimentais foram propostas, dentre as quais o modelo de Langmuir é um dos mais utilizados, pois permite prever a capacidade máxima de adsorção do material. Este modelo apresenta os seguintes pressupostos (ALVES, 2013):

- a) Existe um número definido de sítios na superfície do material;
- b) Os sítios têm energia equivalente e as espécies adsorvidas não interagem umas com as outras;
- c) A adsorção ocorre em multicamada;
- d) Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 3 representa o modelo da isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 4})$$

Na qual q representa a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mmol g^{-1}); q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1}); K_L representa a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mmol^{-1}) e C_e representa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1}). A equação 4 também pode ser escrita na forma linear, representada pela equação 5.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (\text{Equação 5})$$

Levando em consideração a equação 5 os dados obtidos nos experimentos para a determinação da capacidade máxima (Figura 15) foram linearizados e encontram-se apresentados na Figura 16.

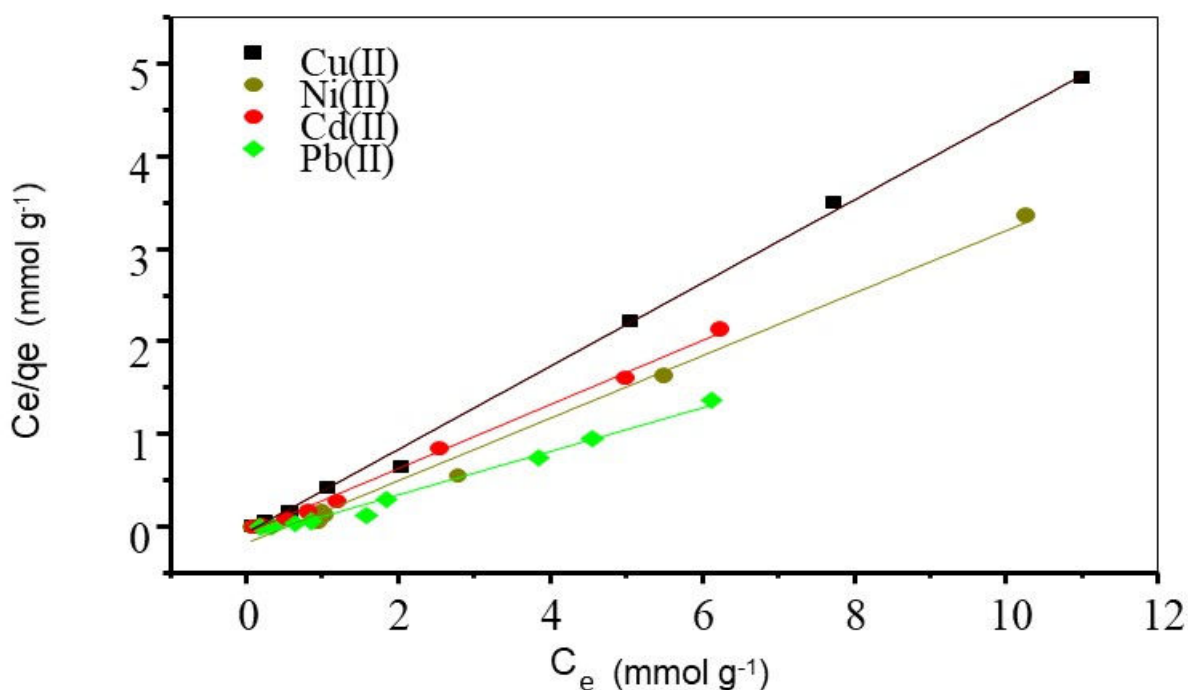


Figura 16. Isotermas de adsorção das espécies metálicas estudadas linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir.

Os dados experimentais das isotermas após a linearização mostraram boa concordância com o modelo de Langmuir para todas espécies metálicas estudadas. Valores do coeficiente de correlação (R^2) e uma comparação dos valores de N_{fmax} determinados experimentalmente com valores de N_s teórico, podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados experimentais e teóricos obtidos a partir dos experimentos para determinação da capacidade máxima de adsorção para as espécies metálicas estudadas.

Parâmetros teóricos e experimentais				
Espécies metálicas	K	Q _{exp}	Q _{teor}	R ²
Cu(II)	0,05537	0,4530	0,4569	0,9996
Cd(II)	0,06853	0,3221	0,3470	0,9965
Ni(II)	0,16904	0,3282	0,3383	0,9903
Pb(II)	0,07753	0,2221	0,2523	0,9854

De acordo com os dados experimentais e teóricos apresentados na Tabela 9 observa-se que o coeficiente de determinação R² está muito próximo a unidade para todas as espécies metálicas, demonstrando que este modelo descreve de maneira satisfatória os dados obtidos. Além dos elevados valores de R², os valores da capacidade máxima de adsorção teórica (Q_{teor}) estão muito próximos aos valores experimentais obtidos, demonstrando também a adequação do modelo aos dados experimentais.

Na literatura, em relação ao diversos materiais adsorventes, pode ser encontrado uma vasta gama de trabalhos, uma vez que o processo de adsorção apresenta relativamente baixo custo na remoção de espécies metálicas de amostras aquosas. Desta forma, para efeito de comparação da capacidade máxima de adsorção da *Terminalia catappa* com outros materiais similares (naturais orgânicos) e também sintéticos disponíveis na literatura, os dados obtidos neste trabalho estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação dos dados obtidos utilizando *Terminalia catappa* como adsorvente com outros materiais encontrados na literatura.

Material adsorvente	Capacidade Máxima de adsorção (mmol g ⁻¹)				Referências
	Cu (II)	Cd(II)	Ni(II)	Pb(II)	
Casca de Café	0,118	-----	-----	-----	Oliveira, et al. 2008
Silica modificada com Calix[4]arene	0,026	-----	-----	-----	Menon, et al. 2015
Silica gel modificada com dietilenotriamina-alginato de cálcio	0,123	-----	-----	-----	Mori, et al. 2014
Folha de milho em pó	0,089	-----	-----	-----	Silva, et al. 2015
Nanocompósito de sílica	-----	0.01	-----	-----	Lim, et al. 2012
Casca de Café	-----	0,0614	-----	-----	Oliveira, et al. 2008
Borra de café sem tratamento	-----	0,139	-----	-----	Mureseanu, et al. 2008
Sílica SBA-15	-----	-----	0,141	-----	Kadirvelu, et al. 2002
Perlita expandida (PE)	-----	-----	-----	0,064	Sari, et al. 2007
Casca de banana	-----	-----	-----	0,200	Castro, et al. 2011
Serragem	-----	-----	-----	0,106	Li, et al. 2006
Folhas de <i>Terminalia catappa</i>	0,4530	0,3221	0,3282	0,2221	Dissertação

5.3 Experimentos de adsorção em fluxo (pré-concetração)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 17, é possível verificar que a recuperação no processo de adsorção é dependente da vazão da amostra

Figura 17a. Vazões acima ou iguais a 3 mL min^{-1} , podem estar associadas a uma melhor interação da solução com o material empacotado. Vazões abaixo deste valor podem não permitir o contato da solução contendo as espécies metálicas com a superfície das partículas do adsorvente. Com base nos experimentos, manteve-se constante a vazão de percolação da amostra em 3 mL min^{-1} para os próximos parâmetros investigados. A concentração do eluente, HNO_3 , foi estudada em um intervalo de 1 a 4 mol L^{-1} e, de acordo com a Figura 17b, não exerceu influencia na recuperação dos analito. De acordo com os resultados a menor concentração de ácido utilizada como eluente já é suficiente para provocar protonação dos sítios de adsorção, resultando na dessorção quantitativa das espécies metálicas adsorvidas na superfície do adsorvente. Desta forma escolheu-se a menor concentração do eluente para dar continuidade na otimização do sistema, pois elevadas concentrações podem reduzir a vida útil da coluna por se tratar de um ácido oxidante.

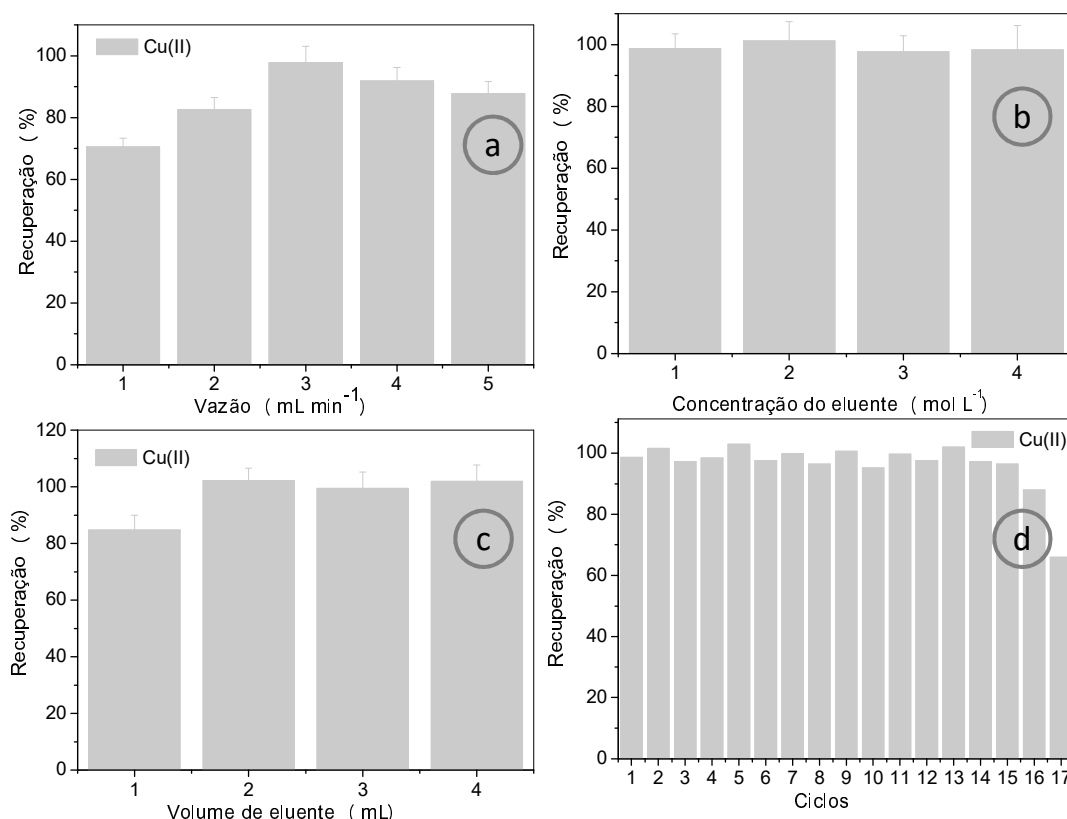


Figura 17. Resultados obtidos nos experimentos de pré-concentração para soluções de íons Cu(II). a) Influência da vazão da amostra; b) Influência da concentração do eluente (HNO₃); c) Influência do volume do eluente; d) Reutilização da coluna.

Nos experimentos anteriores o volume do eluente foi fixado em 3 mL e, a partir do experimento representado pela Figura 17c, observou-se que 2 mL são suficientes para provocar a dessorção das espécies metálicas do material. Desta forma, este volume foi selecionado, pois reduz a oxidação da coluna aumentando seu tempo de vida útil e também favorece um aumento no fator de pré-concentração. Utilizando-se o volume de 1 mL do eluente a recuperação não foi satisfatória, o que pode estar relacionado com a dessorção parcial das espécies metálicas do material.

Fixando-se todos os valores otimizados previamente, a coluna empacotada foi submetida a inúmeros ciclos de adsorção/dessorção utilizando-se solução de íons

Cu(II). Conforme pode ser observado na Figura 17d, os resultados apontam para uma queda na capacidade de recuperação a partir do 15º ciclo de adsorção/dessorção. Tal resultado pode ser explicado levando-se em consideração a propriedade oxidante do ácido utilizado como eluente, o qual, após inúmeras eluições pode ter contribuído para a degradação da superfície do adsorvente, uma vez que este é totalmente orgânico. Uma segunda possibilidade está relacionada com a ocorrência de interações químicas muito estáveis entre o adsorvente e o analito, nas quais o eluente não consegue deslocar o adsorvato dos sítios de adsorção. No entanto, devido ao rápido decréscimo na capacidade de recuperação esta hipótese é pouco provável.

Após a otimização do sistema foram fixados os parâmetros (vazão da amostra: 3 mL min^{-1} ; Concentração do eluente: 1 mol L^{-1} ; Volume do eluente: 2 mL) e o mesmo foi aplicado na recuperação das demais espécies metálicas sob investigação. Os resultados estão sumarizados na Figura 18.

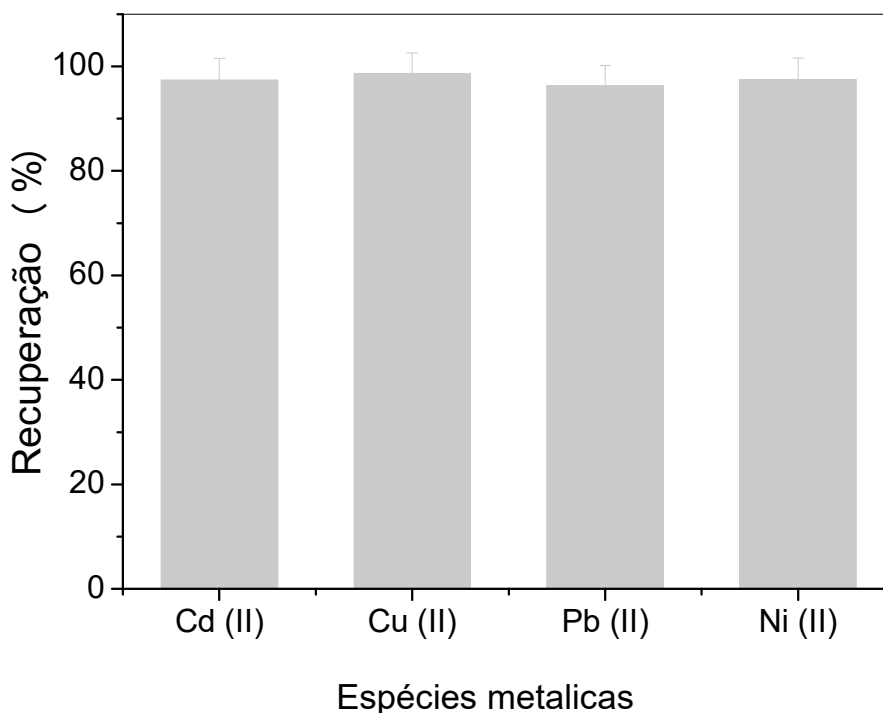


Figura 18. Resultado obtido após aplicação do sistema em fluxo otimizado para as quatro espécies metálicas sob investigação.

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.; SADAoui, 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.; BENAISSA, H. Effects of competing cations on cádmium 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 Scienturiam 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.; SALDANH, 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.; WONDRAK, 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.; ONYANCHI, 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 of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni and Zn) solutions by crop milling 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.; WONDRAČEK, 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 regarding 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 paddies in Vietnam. **Journal of Environmental 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.